

Synthese und Abbaureaktionen von Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Ruprecht Kroker
aus Dietlas/Rhön

Marburg/Lahn 1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554409_0061

Synthese und Abbaureaktionen von Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Vorgelegt von

Ruprecht Kroker

aus Dietlas/Rhön

Marburg/Lahn 1968

gedruckt mit Unterstützung
des
Marburger Universitätsbundes



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 2. Mai 1968

Tag der mündlichen Prüfung am 18. Mai 1968

Berichterstatter Doz. Dr. H. Ringsdorf

Mitberichterstatter Prof. Dr. K. Dimroth

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1966 bis Dezember 1967 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. F.H.Müller, dem Direktor des Instituts für Polymere der Philipps-Universität in Marburg/Lahn, möchte ich für das Interesse an dieser Arbeit und für die großzügige Förderung, die er ihr stets zukommen ließ, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Dozent Dr. H. Ringsdorf danke ich sehr herzlich für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Synthese von Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale</u>	3
2.1. Darstellung der Monomeren	3
2.2. Qualitatives Polymerisationsverhalten	5
2.2.1. Radikalische Homopolymerisation	5
2.2.2. Radikalische Copolymerisation	12
2.2.3. Kationische Homopolymerisation	13
3. <u>Versuche der Korrelation von Struktur- und Reaktionsdaten</u>	23
3.1. Spektroskopische Untersuchungen der Monomeren	23
3.1.1. Diskussion der IR-Spektren	23
3.1.2. Diskussion der UV-Spektren	25
3.1.3. Diskussion der NMR-Spektren	27
3.2. Kinetische Untersuchungen des Substituenteneinflusses auf das Polymerisationsverhalten	34
4. <u>Abbaureaktionen der niedermolekularen und makromolekularen Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale</u>	48
4.1. Zerfallsreaktionen der niedermolekularen Monothioacetale im Massenspektrometer	48
4.1.1. Gesättigte Formaldehydmonothioacetale	48
4.1.2. Markierte (deuterierte) und nichtmarkierte Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale	54
4.2. Zerfallsreaktionen der Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale im Massenspektrometer	65
4.2.1. Pyrolyse der radikalisch dargestellten Poly-S-vinylmonothioacetale	66
4.2.2. Pyrolyse der kationisch dargestellten Poly-S-vinylmonothioacetale	78
5. <u>Experimenteller Teil</u>	84
5.1. Synthese und Charakterisierung der dargestellten Monomeren	84
5.1.1. Darstellung der Formaldehyd-S- β -hydroxyäthylmonothioacetale und Formaldehyd-S- β -chloräthylmonothioacetale	84
5.1.2. Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale	86

5.1.3. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren	90
5.2. Polymerisation der Monomeren	95
5.2.1. Radikalisch initiierte Polymerisation	95
5.2.2. Kationisch initiierte Polymerisation	96
5.2.3. Viskositätsmessungen an Poly-S-vinylmonothioacetalen	98
5.3. Kinetische Messungen	100
5.3.1. Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal mit Styrol	100
5.3.2. Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p)	101
5.4. Massenspektrometrische Untersuchungen von Polyformaldehyd-S-vinylmonothioacetalen	105
6. <u>Zusammenfassung</u>	109
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	112
8. <u>Lebenslauf</u>	114

1. Einleitung

Gesättigte Formaldehydmonothioacetale sind intensiv untersucht und dementsprechend häufig in der Literatur beschrieben worden ^{1) 2)}. Sie wurden vor allem durch die Arbeiten von BÜHME über α -Chlormethyläther und -thioäther ³⁾ leicht zugänglich. Durch Transacetalisierungsreaktionen können sie in Acetale und Mercaptale überführt werden ⁴⁾ und lassen sich mit Hilfe von Säurechloriden in Ester und α -Chlormethylverbindungen spalten ⁵⁾.

Im Gegensatz zu diesen zahlreichen Arbeiten sind ungesättigte Monothioacetale und die entsprechenden Polymerisate bisher in der Literatur nur kurz erwähnt worden ⁶⁾. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über O-, S- und N-Vinylverbindungen soll im Rahmen dieser Arbeit die Monomerklasse der Monothioacetale nun systematisch untersucht werden. Das Interesse an diesen Verbindungen beruht einmal auf der Frage eines möglichen Substituenteneinflusses auf das Reaktionsverhalten von Vinylgruppen und zum anderen auf Strukturuntersuchungen dieser Monomeren und Polymeren mit Hilfe der Massenspektroskopie:

1) Vergleich von Struktur- und Reaktionsdaten

Für Vinylverbindungen sind Versuche zum Vergleich von Strukturdaten und Reaktionsdaten, die aus der Homopolymerisation ermittelt wurden, bisher nur vereinzelt beschrieben worden. IMOTO und Mitarbeiter ⁷⁾ berichten über Zusammenhänge von kinetischen Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens und IR- bzw. UV-spektroskopischen Messungen bei p-substituierten Styrolen sowie bei Acryl- und Methacrylsäureestern. Darüber hinaus wurden für S-Vinyldithiokohlensäureester ⁸⁾, Vinylthioäther ⁹⁾ und Formaldehyd-S-vinylmercaptale ¹⁰⁾ Struktureinflüsse auf das Polymerisationsverhalten gefunden. Ähnliche Be-

einflussungen konnten auch für Formaldehyd-O-vinylacetale ¹¹⁾ und O-Vinylester ¹²⁾ beobachtet werden.

Im vorliegenden Fall geht es um die Frage, inwieweit innerhalb der Substanzklasse der Monothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) der mit der Vinylgruppe nicht konjugativ verbundene Substituent R über die Methylengruppe ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}$) hinweg die Vinylgruppe noch beeinflusst und ob diese Beeinflussungen spektroskopisch (IR, UV, NMR) und reaktionskinetisch bei der Polymerisation erfaßt werden können.

2) Strukturuntersuchungen von Polymeren mit Hilfe der Massenspektroskopie

Strukturuntersuchungen von Polymeren werden in vielen Fällen mittels Abbaureaktionen durchgeführt. Als Arbeitsmethode hat sich hierbei die gaschromatographische Auftrennung der Pyrolyseprodukte bewährt, die vor allem neuerdings direkt mit der Massenspektroskopie gekoppelt wird. Untersuchungen von Polymeren direkt im Massenspektrometer wurden bisher kaum beschrieben.

Die ersten systematischen Arbeiten auf dem Peptidgebiet wurden von BIEMANN und MC LAFFERTY ¹³⁾ durchgeführt, und erst neuerdings wird von DIEFENBACH ¹⁴⁾ und HUMMEL ¹⁵⁾ über Strukturuntersuchungen von synthetischen Polymeren mit Hilfe der Massenspektroskopie berichtet.

Da für Monothioacetale spezifische und überschaubare Zerfallsreaktionen im Massenspektrometer zu erwarten sind, war es von Interesse, die Abbaureaktionen der dargestellten Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale mit Hilfe der Massenspektroskopie zu untersuchen. Hierzu war ein ausführliches Studium der niedermolekularen Modells-substanzen notwendig, da bisher lediglich über Ace-

tale zusammenhängende Arbeiten vorliegen ¹⁶⁾.

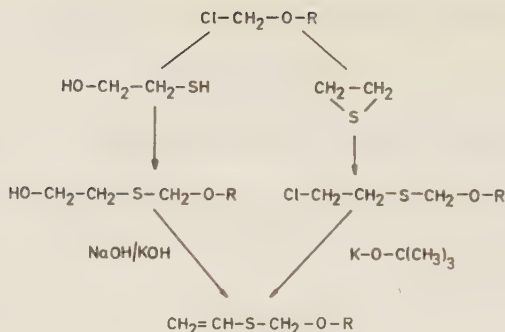
Damit ergaben sich folgende Aufgaben:

- a) Synthese von Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen
- b) Gegenüberstellung von spektroskopischen Strukturdaten und kinetischen Reaktionsdaten der Polymerisation
- c) Untersuchung der Zerfallsreaktionen der niedermolekularen und makromolekularen Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

2. Synthese von Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen

2.1. Darstellung der Monomeren

Die Synthesen von Monothioacetalen wurden besonders von BÖHME und Mitarbeitern ^{3) 4)} beschrieben. Entsprechend diesen Arbeiten wurden als Ausgangsprodukte für die Monomeren Formaldehyd-S- β -hydroxyäthylmonothioacetale und Formaldehyd-S- β -chloräthylmonothioacetale dargestellt. Aus diesen Verbindungen waren die Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale durch Wasserabspaltung mit NaOH/KOH bei etwa 100°C bzw. durch Dehydrohalogenierung mit Kalium-tert.-butylat bei 40 - 60°C leicht zugänglich.



Die dargestellten Formaldehydmonothioacetale sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Ausbeuten, Siedepunkte und Brechungsindizes von Formaldehyd-S- β -hydroxyäthylmonothioacetallen und Formaldehyd-S- β -chloräthylmonothioacetallen
(X-CH₂-CH₂-S-CH₂-O-R)

Nr.	R	X	Ausbeute (% d.Th.)	Sdp. (°C/Torr)	n _D ²⁰
I	-CH ₃	HO-	92	61/3	1.4873
II	-CH ₃	Cl-	75	37/2	1.4853
III	-CD ₃	Cl-	80	57/8	-
IV	-C ₂ H ₅	HO-	82	102/14	-
V	-C ₂ H ₅	Cl-	94	58/3	1.4812
VI	-C ₃ H ₇	Cl-	83	61/2	-
VII	-CH(CH ₃) ₂	HO-	86	72/3	-
VIII	-CH(CH ₃) ₂	Cl-	82	114/20	-
IX	-CH ₂ -C ₆ H ₅	HO-	62	-	-
X	-CH ₂ -CH ₂ Cl	Cl-	84	96/2	1.5091

Tabelle 2: Ausbeuten, Siedepunkte, Brechungsindices und Dichten von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetallen
($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$)

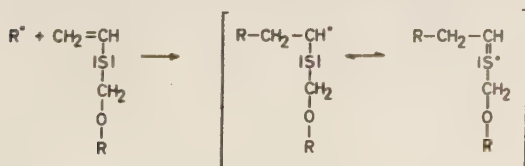
Nr.	R	Ausbeute (% d.Th.)	Sdp. (°C/Torr)	n_D^{20}	d (g/cm ³)
XI	$-\text{CH}_3$	24	62/90	1.4811	0.998
XII	$-\text{CD}_3$	31	58/90	1.4790	-
XIII	$-\text{C}_2\text{H}_5$	26	41/17	1.4717	0.953
XIV	$-\text{C}_3\text{H}_7$	28	52/11	1.4676	0.935
XV	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	25	47/15	1.4646	0.928
XVI	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	30	56/o.1	-	1.060
XVII	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	18	77/83	1.4982	-

Da die Monomeren beim Stehen bei Raumtemperatur polymerisieren, wurden sie bis zu ihrer Polymerisation bei 0°C und unter Stickstoff gelagert.

2.2. Qualitatives Polymerisationsverhalten

2.2.1. Radikalische Homopolymerisation

Auf Grund der Stabilisierungsmöglichkeit des wachsenden Polymerradikals durch den benachbarten Schwefel war analog den S-Vinylmercaptalen¹⁰⁾ auch für die S-Vinylmonothioacetale eine relativ hohe Polymerisationstendenz zu erwarten.



Als Initiatoren für die Polymerisation der Monomeren wurden AIBN (Azoisobuttersäurenitril) und BPO (Benzoylperoxid) untersucht. Der Reaktionsverlauf mit diesen beiden Radikalbildnern ist stark verschieden, wie in Abb. 1 durch die dilatometrisch ermittelten Zeit-Kontraktionskurven gezeigt werden kann (vergl. Abschn. 3.2.).

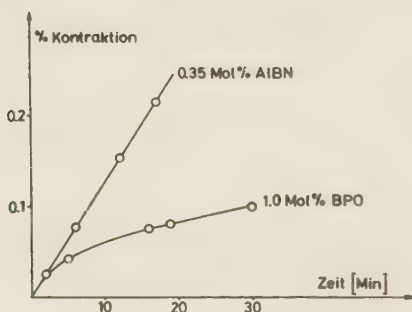
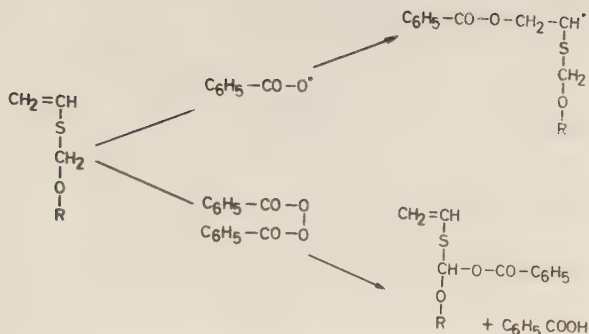


Abb. 1: Zeit-Kontraktions-Kurven von Formaldehyd-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal mit AIBN bzw. BPO als Initiator bei 60°C

Während für die Azoverbindung die Zeit-Kontraktions-Kurve bis zu Umsätzen von 10% linear verläuft, hört die Polymerisation mit BPO als Initiator nach kurzer Zeit auf. Dies kann evtl. auf eine Konkurrenzreaktion des Initiators mit dem Monomeren zurückzuführen sein, bei der das BPO durch einen induzierten Peroxidzerfall an der S-CH₂-O-Gruppe verbraucht wird. Dadurch verschwindet der Initiator nach kurzer Zeit und die Polymerisation kommt zum Stillstand.



Diese induzierte Zerfallsreaktion von BPO an der Monothioacetalgruppe stimmt mit Untersuchungen von HORNER ¹⁷⁾ überein. Sie wurde am Beispiel der Mercaptale ¹⁰⁾ ausführlich untersucht und soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden. Alle weiteren radikalischen Polymerisationsversuche wurden daher mit AIBN durchgeführt. Die dargestellten Monomeren wurden unter Standardbedingungen, d.h. mit 0.35 Mol % AIBN bei 60°C in Substanz polymerisiert. Der Übergang von den Vinylverbindungen zu den entsprechenden Polymerisaten ist IR-spektroskopisch verfolgbar und läßt sich vor allem durch das Verschwinden der charakteristischen Vinylbanden (C=C-Valenzschwingung bei 1590 cm⁻¹ und =CH- bzw. CH₂=Deformationsschwingung bei ca. 960 und ca. 880 cm⁻¹) demonstrieren.

In Abb. 2 sind die IR-Spektren der monomeren und der polymeren Methylverbindung gegenübergestellt.

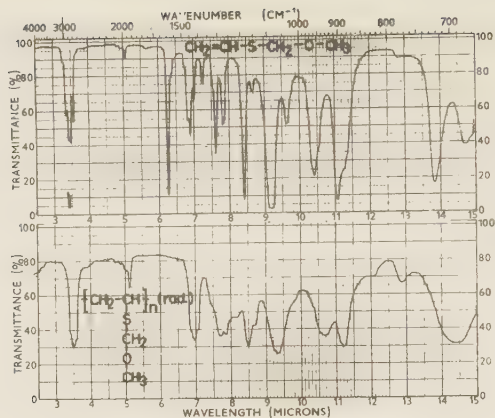


Abb. 2: IR-Spektren von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal

Die Polymerisationsbedingungen, die Ausbeuten und die Viskositäten der dargestellten Polymeren sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Polymeren sind farblose, zähviskose Substanzen, die sehr gut an Glasoberflächen haften. Eine der auffallendsten Eigenschaften der Polymeren ist ihre Vernetzung beim Lagern, die durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird⁶⁾. Diese Vernetzung kann durch eine Transacetalisierungsreaktion erklärt werden. Das entstehende niedermolekulare Acetal konnte abgezogen und IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Vernetzungsreaktion wird in Abschn. 4.2.1. noch massenspektrometrisch untersucht.

Tabelle 3: Polymerisationsbedingungen, Ausbeuten und Viskositäten der Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale, 0.35 Mol % AIBN, 60°C, in Substanz
($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$)

R	Zeit (Min.)	Ausbeute (% d.Th.)	$[\eta]$ (100 ml/g)
-CH ₃	92	9,4	0,37 x)
-CD ₃	89	11,0	-
-C ₂ H ₅	96	9,0	0,26
-C ₃ H ₇	131	13,6	-
-CH(CH ₃) ₂	92	6,4	0,13
-CH ₂ -C ₆ H ₅	482	12,4	0,06
-CH=CH ₂	48	11,1	-

x) Dieser Viskosität entspricht etwa ein Molekulargewicht von 13000, welches von HWA ⁶⁾ für die unter ähnlichen Bedingungen polymerisierte Methylverbindung ebullioskopisch gemessen wurde

Da alle Monomeren unter vergleichbaren Bedingungen polymerisiert worden sind, ergeben sich bereits aus diesen qualitativen Untersuchungen Hinweise auf erfaßbare Substituenteneffekte bei der radikalischen Polymerisation. Es sei auf die unterschiedlichen Ausbeuten der Methyl- und der Isopropylverbindung hingewiesen. Für die gleiche Polymerisationszeit von 92 Minuten erhält man 9,4% Umsatz im Falle der Methylverbindung gegenüber lediglich 6,4% Umsatz bei der Isopropylverbindung. Diese Substituenteneinflüsse auf das Reaktionsverhalten der Monovinylverbindungen werden im Zusammenhang mit Versuchen zur Korrelation von Struktur- und Reaktionsdaten in Abschn. 3. noch ausführlich diskutiert.

Von Einfluß auf das radikalische Reaktionsverhalten ist

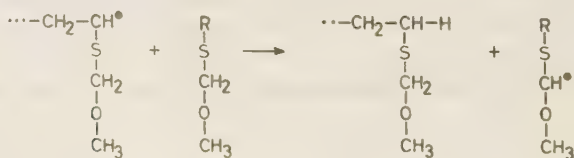
außerdem die S-CH₂-O-Gruppe der Monothioacetale, die als Kettenüberträger wirken kann. Dies läßt sich durch Polymerisationsversuche der Äthylverbindung mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen zeigen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Viskositäten der mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen dargestellten Poly-S-vinyl-O-äthylmonothioacetale

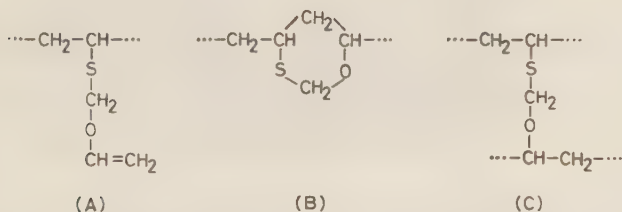
Mol % AIBN	[η] (100 ml/g)
0,01	0,24
0,35	0,26
1,00	0,22

Trotz der von 0.1 bis 1.0 Mol % variierten Initiatorkonzentration sind die Viskositäten und damit die Molekulargewichte der Polymeren nahezu identisch.

Für gesättigte Mercaptale ¹⁰⁾ konnte die Übertragungskonstante der S-CH₂-S-Gruppe zu ca. 20 · 10⁻⁵ bestimmt werden. Obwohl sie für das weniger gut stabilisierte S-CH-O-Radikal der Monothioacetale noch niedriger liegt, zeigt die Regulierung der Viskositäten und damit der Molekulargewichte (Tabelle 4), daß zum Teil durch Übertragung bedingte Abbruchreaktionen eintreten. Die gebildeten Überträgerradikale sind ihrerseits zur weiteren Polymerisation der S-Vinylmonothioacetale befähigt.



Für die Divinylverbindung war durch die Anwesenheit von zwei reaktionsfähigen Vinylgruppen der Reaktionsverlauf nicht von vornherein überschaubar. Außer der durch Radikalstabilisierung begünstigten S-Vinylkettenpolymerisation (A) war die Möglichkeit der Cyclopolymerisation (B) und der Vernetzung (C) über die zweite Vinylgruppe gegeben.



Da die entsprechende Verbindung löslich ist, kann eine Vernetzungsreaktion (C) nur in ganz untergeordnetem Maße auftreten. Eine Differenzierung zwischen den beiden anderen Strukturen ist vor allem an Hand der IR-Spektren möglich. In Abb. 3 werden die Spektren der monomeren und der polymeren Divinylverbindung gegenübergestellt.

Charakteristisch für die Divinylverbindung sind die C=C-Valenzschwingungen bei 1590 cm^{-1} für die S-Vinylgruppe und bei 1640 bzw. 1610 cm^{-1} für die O-Vinylgruppe.

Im Falle der Cyclopolymerisation (B) hätte man das Verschwinden beider Vinylgruppen erwartet. Es bleibt jedoch die Doppelbande der O-Vinylgruppe (1640 bzw. 1610 cm^{-1}) in gleicher Intensität erhalten, so daß ein intramolekularer Reaktionsschritt unter Cyclisierung weitgehend auszuschließen ist und nur als Nebenreaktion betrachtet werden kann. Dem Polymeren ist damit vorwiegend die Struktur eines linearen S-Vinylpolymerisates mit seitenständigen O-Vinylgruppen (A) zuzuordnen.

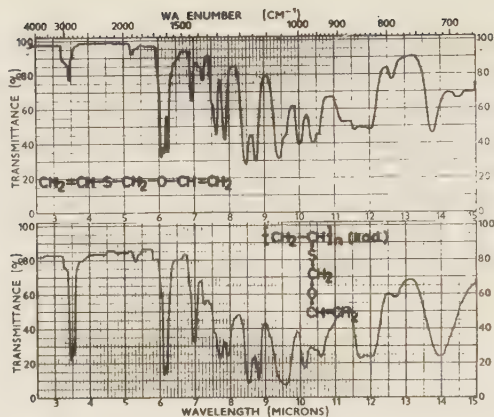


Abb. 3: IR-Spektren von Formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal und Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal

Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation sind bei der kationisch initiierten Polymerisation beide Vinylgruppen am Polymerisationsprozeß beteiligt (vergl. Abschn. 2.2.3.)

2.2.2. Radikalische Copolymerisation

Eine weitere Beurteilungsmöglichkeit des Polymerisationsverhaltens einer Vinylverbindung bietet ihr Einbau in Copolymerisate.

Um die Reaktionsfähigkeit der Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale gegenüber Styrol zu testen, wurde die Äthylverbindung mit Styrol copolymerisiert. Aus den Einwaagen und den analytisch ermittelten Einbauverhältnissen der beiden Monomeren wurden nach der Methode von FINEMAN und ROSS ¹⁸⁾ bzw.

MAYO und LEWIS ¹⁹⁾ die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 ermittelt.

Diese Werte sind in Tabelle 5 wiedergegeben und werden mit den Parametern von Vinyl-äthylsulfid ²⁰⁾ und Formaldehyd-S-vinyl-S-methylmercaptal ²¹⁾ verglichen.

Tabelle 5: Copolymerisationsparameter von S-Vinylverbindungen (M_1) mit Styrol (M_2)



R	r_1	r_2
-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	0.26	6.4
-C ₂ H ₅	0.25	6.0
-CH ₂ -S-CH ₃	0.23	4.25

Die Copolymerisationsparameter der drei Monomeren stimmen weitgehend überein und zeigen damit, daß sich die S-Vinylmonothioacetale zwanglos in das Reaktionsverhalten von S-Vinylverbindungen eingliedern.

2.2.3. Kationische Homopolymerisation

Auf Grund der Polarisierung der Doppelbindung war für die S-Vinylmonothioacetale auch gegenüber Kationen eine relativ hohe Polymerisationstendenz zu erwarten. Darüber hinaus läßt die hohe Reaktionsfähigkeit der Monothioacetalgruppe (S-CH₂-O) gegenüber Kationen einen komplizierten Reaktionsablauf bei der Polymerisation erwarten.

Polymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal mit BF_3 -Ätherat

Die Polymerisation des Monomeren wurde bei drei verschiedenen Temperaturen in Toluol mit 5 Mol % BF_3 -Ätherat als Initiator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Polymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal mit 5 Mol % BF_3 -Ätherat bei -72°C , 0°C und $+30^\circ\text{C}$
(1:2 molar mit Toluol verdünnt)

T ($^\circ\text{C}$)	Zeit (Std.)	Ausbeute (% d.Th.)	lösli.Anteil (%)	unlösli.Anteil (%)
- 72	77	0.6	100.0	-
0 x)	43	37.4	35.4	64.6
0	49	36.8	75.1	24.9
+ 30	15	41.6	48.0	52.0

x) Formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteromethylmonothioacetal

Besonders bei den Ansätzen bei 0°C und $+30^\circ\text{C}$ treten sowohl lösliche wie unlösliche Bestandteile auf, die sich jedoch IR-spektroskopisch kaum unterscheiden.

Eindeutige Differenzen zum radikalisch dargestellten Polymerisat lassen sich jedoch auf Grund der IR-Spektren erkennen und daraus kann geschlossen werden, daß unterschiedliche Strukturen im radikalisch bzw. kationisch dargestellten Polymerisat vorliegen (Abb. 4).

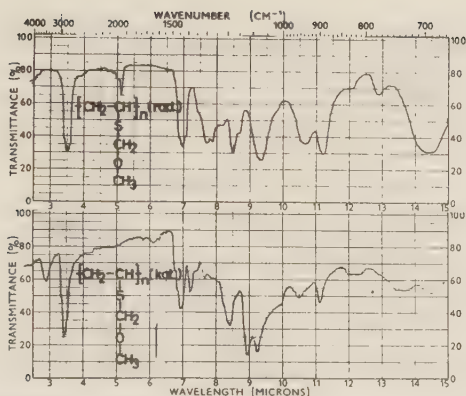
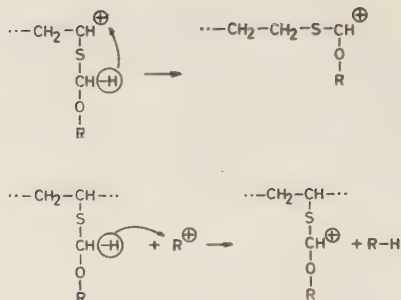


Abb. 4: IR-Spektren von radikalisch bzw. kationisch dargestelltem Poly-S-vinyl-O-methylmonothioacetal

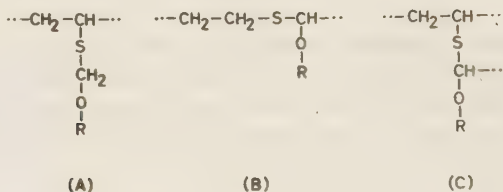
Der charakteristischste Unterschied ist die Abnahme der Banden bei 1310 und 1275 cm^{-1} , die auf Grund der Erfahrungen bei niedermolekularen Modellsubstanzen sowie bei monomeren und polymeren Vinylmercaptalen ¹⁰⁾ der CH_2 -wagging Frequenz zuzuordnen ist.

Dieses Ergebnis deutet auf Hydridübertragungsreaktionen hin, wie sie von MEERWEIN ²²⁾ an Modellen untersucht und von BEYER ¹¹⁾ für die kationische Polymerisation von Vinylacetalen ebenfalls beschrieben wurde.

Die Hydridübertragungsreaktion kann intramolekular oder intermolekular verlaufen. Hierbei entstehen im einen Fall Polymere mit S-haltiger Hauptkette, im anderen Fall verzweigte Makromoleküle.

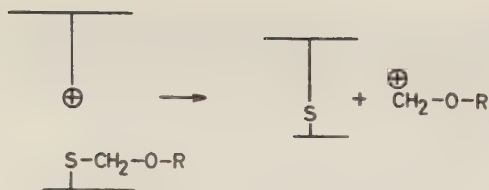


Da auch zusätzlich reine Vinylkettenpolymerisation zu erwarten ist, ergibt sich für das kationisch dargestellte Polymerisat eine Struktur, die die folgenden Bausteine enthält:

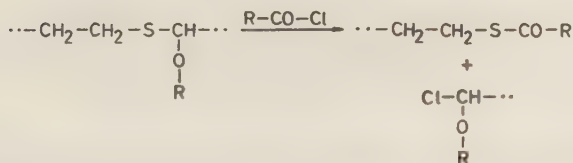


Auf die Struktur (B) weist die nur im kationisch dargestellten Polymerisat zusätzlich auftretende C-O-C-Bande bei 1120 cm^{-1} hin. Sie wird auch bei normalen Poly-vinyl-äthern gefunden, denen dieses Strukturelement formal entspricht ²³⁾.

Die Bildung der anfangs erwähnten vernetzten Produkte läßt sich durch eine intermolekulare Übertragungsreaktion erklären und führt damit zu einem weiteren Strukturelement dieser Polymerisate, wie es in der folgenden Formel schematisch angedeutet wird:



Das Vorliegen von Monothioacetalgruppen in den Hauptketten (entsprechend Struktur B) lässt sich dadurch beweisen, daß die unlöslichen Polymeren mit Hilfe von Acetylchlorid zu löslichen Polymeren abgebaut werden können.



Erwartungsgemäß lässt sich im löslichen Abbauprodukt der bei der Acetalspaltung entstandene Thioestercarbonylpik bei 1690 cm^{-1} IR-spektroskopisch nachweisen ^{x)} (Abb. 5).

x) Thioesterabsorptionen von niedermolekularen Verbindungen liegen für R-CO-S-R' normalerweise bei 1690 cm^{-1} 24)

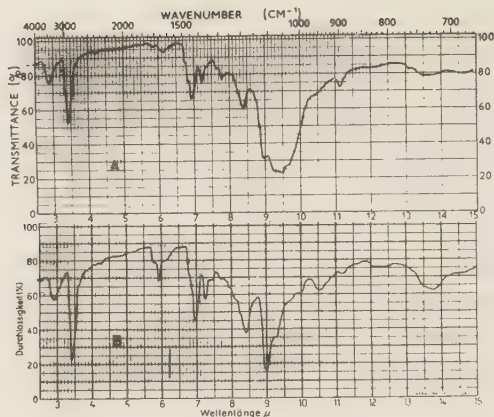


Abb. 5: IR-Spektren von kationisch dargestelltem Poly-S-vinyl-O-methylmonothioacetal vor (A) und nach (B) der Acetalspaltung mit Acetylchlorid

Polymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal mit BF_3 -Ätherat

Das bifunktionelle Monomere wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen mit 5 Mol % BF_3 -Ätherat polymerisiert. Die Ausbeuten sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Polymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal mit 5 Mol % BF_3 -Ätherat bei -72°C und 0°C
(1:2 molar mit Toluol verdünnt)

T ($^\circ\text{C}$)	Zeit (Std.)	Ausbeute (% d.Th.)	lösli. Anteil (%)	unlösli. Anteil (%)
- 72	20.0	1.4	100.0	-
0	3.3	29.4	12.0	88.0

Wie für die Methylverbindung ergeben sich ausgeprägte Unterschiede beim Vergleich der IR-Spektren von radikalisch bzw. kationisch dargestellten Polymerisaten (Abb. 6).

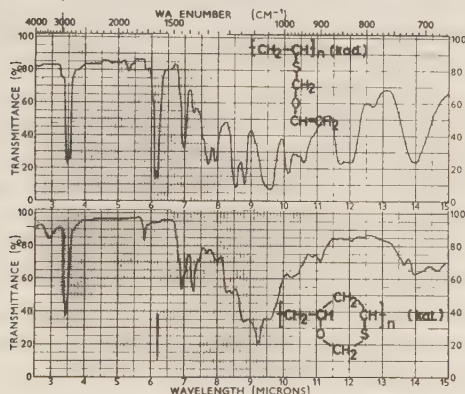
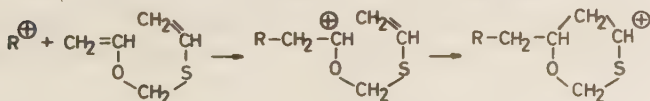


Abb. 6: IR-Spektren von radikalisch und kationisch dargestelltem Poly-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal

Während im radikalischen Polymerisat die O-Vinylgruppe ($\nu_{C=C} = 1640$ und 1610 cm^{-1}) als Seitenkette unverändert erhalten bleibt, nimmt sie bei der kationischen Polymerisation an der Reaktion teil und tritt im Polymerisat nicht mehr auf.

Dieses Ergebnis deutet auf einen weitgehend intra-intermolekular verlaufenden Wachstumsschritt unter Bildung von 6-Ringstrukturen in der Kette hin.

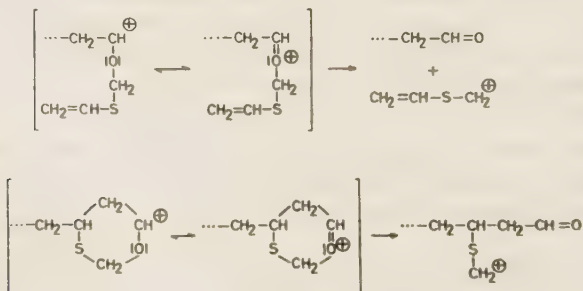


Die Cyclopolymerisation von Divinylverbindungen ist in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht worden ²⁵⁾, wobei nur für ganz wenige Monomere völlig lösliche Produkte isolierbar sind. Wie im vorliegenden Fall genügen nur geringe Anteile an unverbrauchten Vinylseitenketten, um zu partiell vernetzten Polymeren zu kommen.

Außerdem laufen bei der Divinylverbindung auch die weiteren an Hand der Monovinylverbindung diskutierten Reaktionen ab. So deutet z.B. die Abnahme der Banden bei 1310 und 1275 cm^{-1} im IR-Spektrum auf eine partielle Teilnahme der $\text{S-CH}_2\text{-O}$ -Gruppe am Polymerisationsprozeß hin.

Zusätzlich tritt im IR-Spektrum dieses Polymerisates eine Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} auf, die auch durch mehrmaliges Umfällen unverändert erhalten bleibt und damit als Bestandteil der Polymerkette angesehen werden muß.

Die Lage der Bande weist auf Aldehydgruppen hin, die entsprechend den beiden folgenden Reaktionsmöglichkeiten als Seitenkette oder als Endgruppe in die Cyclopolymeren eingebaut sein können.



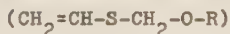
Die Möglichkeit einer Spaltung am S-CH-O-Kation kann ausgeschlossen werden, da hierbei Thioester entstehen würden, die im Bereich von 1690 cm^{-1} absorbieren.

Polymerisation von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen mit verschiedenen kationischen Initiatorsystemen

Über die Polymerisationsversuche mit BF_3 -Ätherat hinaus wurde die Methyl- und die Divinylverbindung in Toluol mit anderen Initiatorsystemen kationisch polymerisiert.

Die Ausbeuten der Polymerisationsversuche sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Polymerisation von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen mit verschiedenen Initiatorsystemen (5 Mol % Initiator)



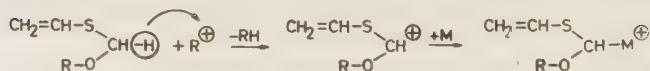
Initiatorsysteme	R=CH ₃			R=CH=CH ₂		
	T (°C)	Zeit (Std.)	Ausbeute (% d.Th.)	T (°C)	Zeit (Std.)	Ausbeute (% d.Th.)
SnCl ₄	0	45	16.0	0	45	12.0
C ₆ H ₅ -N≡N ⁺ BF ₄ ⁻	50	22	10.0	-	-	-
SbCl ₅ OR ₂ ⁺ Cl ⁻	-	-	-	0	45	11.5
H ₂ SO ₄	-	-	-	0	45	3.0

Die Strukturen der mit diesen Initiatorsystemen dargestellten Polymerisate unterscheiden sich von denen mit BF_3 -Ätherat dargestellten dadurch, daß in allen Fällen, d.h. auch für

die Monovinylverbindungen ein Teil der Vinylgruppen unverändert in das Polymerisat eingebaut werden.

Dies läßt sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen, wobei vor allem für die Divinylverbindung der S- bzw. O-Vinylgruppengehalt der Polymeren stark initiatorabhängig ist. Im Falle der Schwefelsäure als Initiator bleibt z.B. die O-Vinylgruppe überraschenderweise fast unverändert erhalten.

Das Auftreten der Vinylgruppen kann wahrscheinlich auf die bereits diskutierte Hydridübertragungsreaktion zurückgeführt werden, bei der entsprechend dem folgenden Formelschema die funktionellen Gruppen als Endgruppen auftreten können ($R=CH_3$, $CH=CH_2$).



3. Versuche zur Korrelation von Struktur- und Reaktionsdaten

1. Spektroskopische Untersuchungen der Monomeren

Die dargestellten Monomeren wurden IR-, UV- und NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei interessierte besonders die Frage, inwieweit die Substituenten nicht nur die spektroskopischen Eigenschaften der mittelständigen Methylengruppen, sondern darüber hinaus auch die der Vinylgruppe erfassbar beeinflussen.

1. Diskussion der IR-Spektren

Die Zuordnung der spezifischen Schwingungsfrequenzen wurde vor allem durch den Vergleich mit deuterierten Verbindungen erleichtert (vergl. Abb. 34 in Abschn. 5.1.3.), die Werte sind im experimentellen Teil in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Wie bei den S-Vinylmercaptalen ¹⁰⁾ und den S-Vinyldithiokohlensäureestern ⁸⁾ werden die Schwingungsfrequenzen der Vinylgruppe nicht durch den Substituenten R beeinflusst. Die C=C-Valenzschwingungsfrequenzen liegen konstant bei 1590 cm^{-1} ^{x)} und die Deformationsschwingungsfrequenzen der =CH- und =CH₂-Gruppen liegen bei 960 bzw. 880 cm^{-1} .

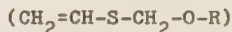
Bei der Divinylverbindung tritt noch zusätzlich eine C=C-Valenzschwingung der O-Vinylgruppe bei 1610 bzw. 1640 cm^{-1} auf. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit den Absorptionen der O-Vinylacetale ¹¹⁾.

x) Herrn Prof. Dr. H. BÜHME und Herrn Dr. EBEL danke ich für die Aufnahmen der gespreizten Spektren im Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg. Die Spektren wurden mit dem Spektrometer 221 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Die Schwingungsfrequenzen der Methylengruppe der Monothioacetalstruktur ($\text{S-CH}_2\text{-O}$) liegen bei allen untersuchten Monomeren bei 1275 und 1310 cm^{-1} . Zum Vergleich sei hier auf die CH_2 -wagging Frequenz der entsprechenden Mercaptale bei 1200 cm^{-1} und die der Acetale bei 1180 cm^{-1} hingewiesen.

Eine Substituentenabhängigkeit konnte lediglich für die Absorptionen der symmetrischen C-O-C -Schwingungen der Monothioacetale festgestellt werden (Tabelle 9). Dies entspricht dem von BELLAMY beschriebenen induktiven Einfluß der Substituenten (R) auf die Schwingungsbanden bei aliphatischen Äthern ²⁶⁾.

Tabelle 9: IR-Schwingungsfrequenzen der C-O-C -Absorptionen von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen



R	$\nu_{\text{C-O}} (\text{symm.})$	$\nu_{\text{C-O}} (\text{asymm.})$
	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\text{cm}^{-1}]$
-CH=CH ₂	1055	-
-CH ₂ -C ₆ H ₅	1070	1205
-CH ₃	1085	1190
-CD ₃	1110	2070
-C ₂ H ₅	1090	1170
-C ₃ H ₇	1090	1160
-CH(CH ₃) ₂	1060	1180

Mit Ausnahme der Werte für die CD_3 (1110 cm^{-1}) und die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (1060 cm^{-1}) Verbindung nehmen die übrigen Werte

kontinuierlich von der Vinylverbindung (1055 cm^{-1}) zur n-Propylverbindung (1090 cm^{-1}) zu.

3.1.2. Diskussion der UV-Spektren

FEHNEL und CARMACK ²⁷⁾ konnten zeigen, daß sich Formaldehydmonothioacetale und Formaldehydmercaptale prinzipiell in ihren UV-Absorptionen unterscheiden. Für die Mercaptale wird eine direkte Wechselwirkung der Elektronenfelder der beiden Schwefelatome durch die theoretische Bildung dreigliedriger Ringstrukturen postuliert. Bei den Monothioacetalen ist eine derartige Wechselwirkung wenn überhaupt, dann nur in untergeordnetem Maße zu diskutieren, und die Spektren ähneln dem Typ der normalen Alkylsulfide.

Für die untersuchten Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale wurde unter Standardbedingungen eine schwache Abhängigkeit der Absorption vom Substituenten gefunden. In Tabelle 10 sind die Messungen in 95%igem Äthanol zusammengestellt.

Tabelle 10: λ_{max} -Werte und ϵ -Werte von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen

(CH ₂ =CH-S-CH ₂ -O-R)		
R	λ_{max} [m μ]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
-CH=CH ₂	223	6.2
-CH ₂ -C ₆ H ₅	226	6.1
-CH ₃	227	5.4
-C ₂ H ₅	227	5.5
-C ₃ H ₇	227	5.3
-CH(CH ₃) ₂	229	4.9

Die Lage des Absorptionsmaximums der S-Vinylgruppe verschiebt sich kontinuierlich von 223 m μ für die Divinylverbindung, bis 229 m μ für die Isopropylverbindung. Diese geringe bathochrome Verschiebung kann evtl. durch die Beeinflussung der Mesomerie der S-Vinylgruppe durch die von der O-Vinyl- zur O-Isopropylgruppe kleiner werdenden -I-Effekte der Substituenten erklärt werden.

Auf eine induktive Beeinflussung der S-Vinylgruppen -UV-Absorption deutet auch die Abhängigkeit der $\lambda_{\max}$ -Werte von den polaren Taft-Parametern (σ^*)²⁸⁾ hin (Abb. 7).

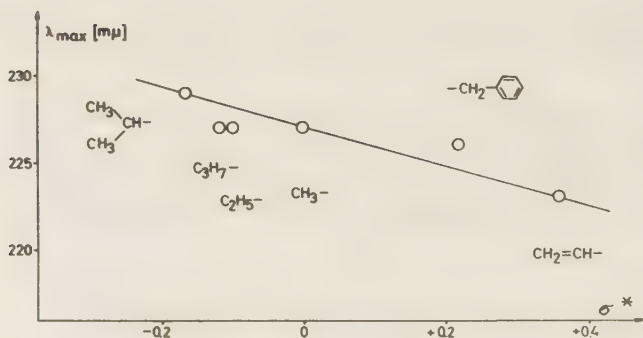
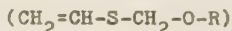


Abb. 7: Abhängigkeit der $\lambda_{\max}$ -Werte von den polaren Taft-Parametern (σ^*) der Substituenten R für Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale



Während sich für die IR-Messungen lediglich die erwarteten Einflüsse auf die C-O-C-Schwingungen ergaben, liegen hiermit erstmals Hinweise darauf vor, daß spektroskopische Daten der S-Vinylgruppe durch den Substituenten evtl. noch beeinflusst werden.

3.1.3. Diskussion der NMR-Spektren ^{x)}

Die ersten systematischen Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die NMR-Daten von Vinylgruppen stammen von BRÜGEL ²⁹⁾ und CASTELLANO ³⁰⁾. Sie konnten zeigen, daß sich für eine Reihe von Monomerklassen die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen entsprechend der Polarität der Doppelbindungen unterscheiden.

Um den prinzipiellen Substituenteneinfluß zu demonstrieren, sollen in Abb. 8 die NMR-Spektren von Äthylvinyl-äther und Äthylvinylthioäther verglichen werden.

x) Herrn Prof. Dr. K. DIMROTH und Herrn Dr. F. BÄR möchte ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg danken.

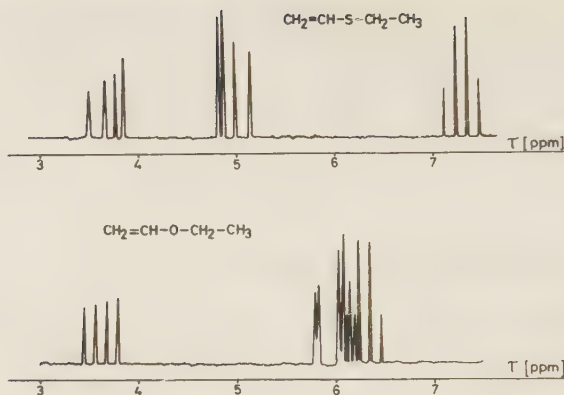
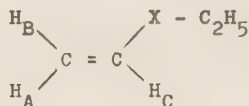


Abb. 8: Vergleich der NMR-Spektren (Teilspektren) von Äthylvinylthioäther und Äthylvinyläther (in CCl_4)



Die Quadrupletts der Methylenprotonen der Äthylgruppen sind schwarz ausgefüllt, damit sie von den Signalen der Vinylprotonen deutlich unterscheidbar sind.

Die chemische Verschiebung des Protons am α -C-Atom der Vinylgruppe (H_C) ist weitgehend substituentenunabhängig. Die Signale dieses Protons der S- und der O-Vinylgruppe liegen nahezu bei den gleichen Feldern ($\tau_{\text{H}_\text{C}} = 3.71$ bzw. 3.60 ppm). Die chemischen Verschiebungen der geminalen Protonen am β -C-Atom der Vinylgruppe (H_A , H_B) sind dagegen stark substituentenabhängig. So bewirkt z.B. die hohe Elektronendonorfähigkeit des Sauerstoffs im konjugierten System des

Vinyläthers eine starke Abschirmung der geminalen Protonen und das hat zur Folge, daß die Signale dieser Protonen bei hohen Feldern ($\tau_{H_A}=6.03$ ppm, $\tau_{H_B}=5.93$ ppm) auftreten.

Vergleicht man dazu die etwas geringere Elektronendonatorfähigkeit des Schwefels im konjugierten System des Vinylthioäthers, so werden hier die geminalen Protonen auch weniger stark abgeschirmt, und die Signale erscheinen bei nicht ganz so hohen Feldern ($\tau_{H_A}=4.89$ ppm, $\tau_{H_B}=5.01$ ppm).

Die Differenz der chemischen Verschiebung der transständigen Protonen ($\tau_{H_B}-\tau_{H_C}$) ist ein sehr anschauliches Maß für die Abschirmung der Vinylgruppe. Diese Differenzen unterscheiden sich für die O- und S-Vinylgruppe deutlich und ergeben einen Wert $\tau_{H_B}-\tau_{H_C} = 2.33$ ppm für die O-Vinylgruppe gegenüber $\tau_{H_B}-\tau_{H_C} = 1.30$ ppm für die S-Vinylgruppe.

Die hier diskutierten chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen von O- und S-Vinylverbindungen werden ebenfalls für Formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal gefunden und sind ganz analog zu interpretieren (vergl. Abb. 39 im experimentellen Teil).

Die Differenzen der chemischen Verschiebungen ($\tau_{H_B} - \tau_{H_C}$), die Kopplungskonstanten (J_{BC}) und die α -Werte des Äthers, des Thioäthers und der Divinylverbindung sind in Tabelle 11 vergleichend zusammengestellt.

Über diese starken mesomeren Effekte hinaus lassen sich außerdem induktive Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen erfassen. Dieses läßt sich eindeutig durch einen Vergleich der dargestellten S-Vinylmonothioacetale mit den identisch substituierten S-Vinylmercaptalen zeigen. In Abb. 9 werden für die Methylderivate dieser Monomer-

gruppen die $\tau_{H_B}-\tau_{H_C}$ -Werte sowie die α -Werte verglichen. Außerdem wird die chemische Verschiebung der Methylenprotonen ($S-CH_2-O$, $S-CH_2-S$) angegeben.

Tabelle 11: $\tau_{H_B}-\tau_{H_C}$ -Werte, Kopplungskonstanten J_{BC} und α -Werte von Äthylvinyläther, Äthylvinylthioäther und Formaldehyd-S-vinyl-O-vinyl-monothioacetal

Monomere	$\tau_{H_B}-\tau_{H_C}$	J_{BC}	$\alpha = \frac{J_{BC}}{\nu_{H_B}-\nu_{H_C}}$ ^{x)}
	[ppm]	[Hz]	
$CH_2=CH-O-C_2H_5$	2.33	14.2	0.101
$CH_2=CH-S-C_2H_5$	1.30	16.7	0.214
$CH_2=CH-O$ CH_2 $S-CH=CH_2$	1.85	14.0	0.116
	1.10	17.5	0.264

- x) Da die Substituenten der Vinylgruppen nicht nur die chemischen Verschiebungen der Vinylprotonen beeinflussen, sondern darüber hinaus auch die Größe der Kopplungskonstanten, wurden diese beiden Variablen von BRÜGEL ²⁹⁾ zum α -Wert zusammengefaßt. α ist definitionsgemäß der Quotient aus der Kopplungskonstante der transständigen Protonen J_{BC} und der Differenz der chemischen Verschiebungen dieser Protonen in Hz ($\nu_{H_B}-\nu_{H_C}$).

Monomere	τ_{CH_2} [ppm]	"Polarität" der Doppelbdg.	$\tau_{HB}-\tau_{HC}$ [ppm]	α
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	5.28	+	1.10	0.250
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	6.24	++	1.21	0.233

Abb. 9: τ_{CH_2} -Werte, $\tau_{HB}-\tau_{HC}$ -Werte und α -Werte von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Formaldehyd-S-vinyl-S-methylmercaptal ¹⁰⁾

Die unterschiedlichen -I-Effekte der O-Methylgruppe des Monothioacetals und der S-Methylgruppe des Mercaptals beeinflussen in erster Linie die Abschirmung der benachbarten Methylenprotonen. Darüber hinaus lassen sich noch Einflüsse auf die Mesomerie der S-Vinylgruppe erfassen. Daraus ergeben sich unterschiedliche Polaritäten der Doppelbindungen, wie sie qualitativ in Spalte 3 der Abb. 9 angegeben sind. Die $\tau_{HB}-\tau_{HC}$ -Werte sowie die α -Werte unterscheiden sich deutlich.

Der relativ unpolaren Doppelbindung des Monothioacetals entspricht ein großer α -Wert (0.250), und der relativ polaren Doppelbindung des Mercaptals entspricht ein kleinerer α -Wert (0.233).

Über diese Ergebnisse hinaus konnte gezeigt werden, daß auch die Substituenten R innerhalb der Monomerkategorie der dargestellten Monothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) die Vinylgruppe, wenn auch sehr gering, so doch noch erfaßbar beeinflussen.

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen der Vinyl- und der Methylengruppen werden im experimentellen Teil in der Tabelle 27 zusammengefaßt, die $\tau_{HB}-\tau_{HC}$ -Werte,

die Kopplungskonstanten J_{BC} sowie die α -Werte sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 12: $\tau_{H_B}-\tau_{H_C}$ -Werte, Kopplungskonstanten J_{BC} und α -Werte von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetallen
($CH_2=CH-S-CH_2-O-R$)

R	$\tau_{H_B}-\tau_{H_C}$ [ppm]	J_{BC} [Hz]	α
-CH=CH ₂	1.10	17.5	0.264
-CH ₂ -C ₆ H ₅	1.06	16.5	0.259
-CH ₃	1.10	16.5	0.250
-CD ₃	1.10	16.5	0.250
-C ₂ H ₅	1.12	16.5	0.247
-C ₃ H ₇	1.12	16.5	0.247
-CH(CH ₃) ₂	1.13	16.5	0.244

Die α -Werte nehmen von der Vinyl- über die Methyl- zur Isopropylverbindung hin kontinuierlich ab. Dies entspricht einer Zunahme der +I-Effekte der Substituenten R oder einer Abnahme der -I-Effekte der OR-Gruppen.

Damit lag es nahe, analog den UV-Messungen auch die α -Werte mit den polaren Taft-Parametern (σ^*) zu vergleichen. In Abb. 10 sind die α -Werte der S-Vinylmonothioacetale gegen die σ^* -Werte ihrer Substituenten aufgetragen.

Die lineare Abhängigkeit der spektroskopisch ermittelten α -Werte von den polaren Taft-Parametern beweist die induk-

tive Beeinflussung der Vinylgruppe durch die relativ entfernt stehenden Substituenten.

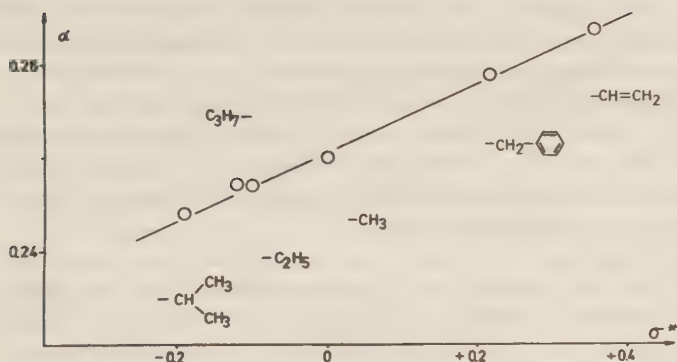
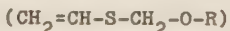


Abb. 10: Abhängigkeit der α -Werte von den polaren Taft-Parametern (σ^*) der Substituenten R für Form-
aldehyd-S-vinylmonothioacetale



Dieses Ergebnis geht über das Resultat der Untersuchungen an den entsprechenden S-Vinylmercaptalen ¹⁰⁾ hinaus, denn für diese Monomerkategorie war ein Einfluß der Substituenten auf die Polarität der Doppelbindung NMR-spektroskopisch nicht erfaßbar.

Entsprechend der Frage nach einer Korrelation von Struktur- und Reaktionsdaten war es nun von Interesse zu untersuchen, inwieweit diese spektroskopisch ermittelten Substituenteneinflüsse sich auch durch eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der Vinylgruppen bei der Polymerisation erfassen lassen.

3.2. Kinetische Untersuchungen des Substituenteneinflusses auf das Polymerisationsverhalten

Die spektroskopischen Untersuchungen der Monomeren haben gezeigt, daß die Substituenten die Strukturdaten der Vinylgruppe beeinflussen (vergl. Abschn. 3.1.). Sowohl die NMR-spektroskopisch ermittelten α -Werte als auch die $\lambda_{\max}$ -Werte der UV-Untersuchungen zeigen lineare Abhängigkeiten von den polaren Taft-Parametern und weisen damit auf eine induktive Beeinflussung der Doppelbindungspolarität durch den Substituenten hin.

Da für eine radikalische Polymerisation neben der Stabilisierungsmöglichkeit des wachsenden Polymerradikals besonders die Polarität der Doppelbindung von entscheidender Bedeutung ist, war es von Interesse zu untersuchen, inwieweit die spektroskopisch nachweisbaren Substituenteneinflüsse auch kinetisch erfaßbar sind.

Bei kinetischen Untersuchungen ist es erforderlich, die Reaktion kontinuierlich zu verfolgen, ohne dabei in den Reaktionsablauf einzugreifen. Eine gebräuchliche physikalische Methode ist die Dilatometrie³¹⁾. Sie beruht auf der Volumenkontraktion, die durch den Dichteunterschied von Monomeren und Polymeren bei der Polymerisation auftritt (bis zu 20% bei völligem Umsatz).

Der Polymerisationsgrad sowie geringfügige Strukturunterschiede der Polymeren wirken sich nicht auf das Kontraktionsverhalten aus, wenn die Polymerisation nur bis zu geringen Umsätzen (bis 10% d.Th.) verfolgt wird. Außerdem ist in

diesem Bereich die Kontraktion linear vom Umsatz abhängig.

Alle dargestellten Monomeren wurden unter Standardbedingungen untersucht, d.h. sie wurden mit 0.35 Mol % AIBN bei 60°C in Substanz polymerisiert. Die Polymerisationen wurden in modifizierten Dilatometern nach SCHULTZ, HENRICI und OLIVE³¹⁾ von 1 bis 5 ml Inhalt durchgeführt und nach 5 bis 10%igem Umsatz abgebrochen. Die Umsatzbestimmung erfolgte gravimetrisch.

Die Grundlage der kinetischen Untersuchungen der radikalischen Polymerisation bildet die Bodenstein'sche Gleichung, die formal der Behandlung der Chlorknallgas-Kettenreaktion³²⁾ entspricht.

$$v_p = k_p \cdot [M] \cdot [I]^{1/2}$$

v_p = Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

k_p = Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstante

$[M]$ = Monomerkonzentration

$[I]$ = Initiatorkonzentration

Zur Bestätigung des $\sqrt{I}$ -Gesetzes für die zu untersuchende Monomerklasse wurde Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal mit drei verschiedenen Initiatorkonzentrationen polymerisiert.

Die Zeit-Umsatz-Kurven sind in Abb. 11 wiedergegeben.

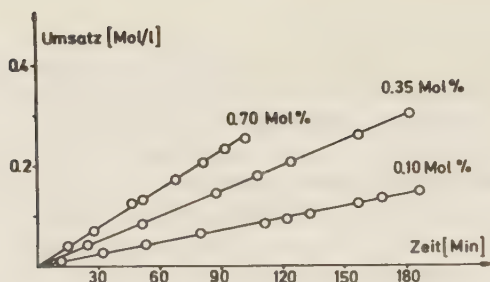


Abb. 11: Zeit-Umsatz-Kurven für die Polymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen (AIBN als Initiator)

Aus den Steigungen der Geraden lassen sich die in Tabelle 13 zusammengefaßten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) berechnen.

Tabelle 13: v_p -Werte von Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal für verschiedene Initiatorkonzentrationen

Mol % AIBN	v_p [Mol/l.sec]
0.10	$1.19 \cdot 10^{-5}$
0.35	$2.60 \cdot 10^{-5}$
0.70	$2.90 \cdot 10^{-5}$

Trägt man diese v_p -Werte gegen die Wurzel aus der Initiator-

konzentration auf, so ergibt sich eine Gerade, wie sie von der Bodenstein'schen Gleichung gefordert wird (Abb. 12).

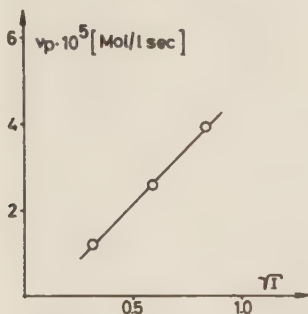


Abb. 12: Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (v_p) von der Initiatorkonzentration ($[I]^{1/2}$) für Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal

Die für die Substanzpolymerisation reproduzierbaren Zeit-Umsatz-Kurven sind in Abb. 13 wiedergegeben. Die Polymerisationstendenz dieser Monomerklasse liegt etwa im gleichen Bereich wie die des Styrols. Die Substituenten bewirken eine Auffächerung der Zeit-Umsatz-Kurven und es zeigt sich, daß auch hier, wie bei den spektroskopischen Messungen, der Einfluß des Substituenten auf die Doppelbindung erfaßt werden kann.

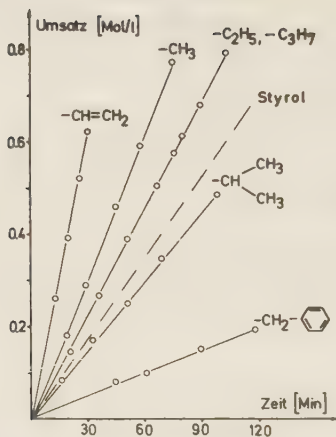


Abb. 13: Zeit-Umsatz-Kurven von S-Vinylmonothioacetalen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$), Styrol als Vergleichssubstanz (0.35 Mol % AIBN, 60°C , in Substanz)

Polymerisationsversuche bei einer anderen Temperatur (bei 50°C) zeigen, daß die Substituenteneinflüsse auf den Reaktionsverlauf temperaturunabhängig sind (Abb. 14).

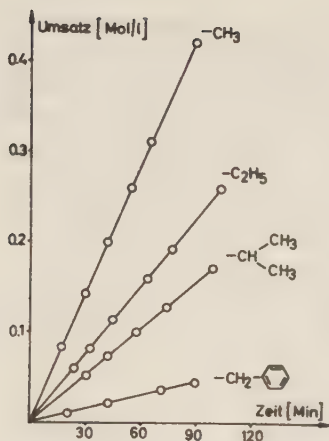


Abb. 14: Zeit-Umsatz-Kurven von S-Vinylmonothioacetalen
 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R})$
 (0.35 Mol % AIBN, 50°C, in Substanz)

Um den Umgebungseinfluß (Feld-Effekt) bei der Reaktion zu verändern, wurden die Polymerisationsversuche auch in Toluol als Lösungsmittel wiederholt (0.50 Mol % AIBN, 60°C, 1:5 molar mit Toluol verdünnt). Hierbei zeigt sich, daß der prinzipielle Substituenteneinfluß erhalten bleibt (Abb. 15).

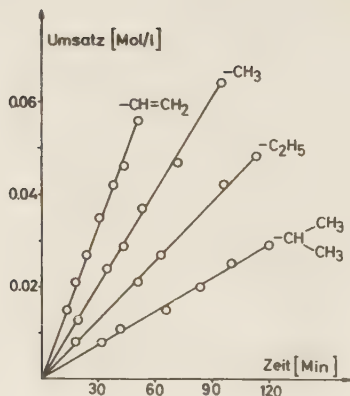


Abb. 15: Zeit-Umsatz-Kurven von S-Vinylmonothioacetalen
 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R})$
 (0.50 Mol % AIBN, 60°C, 1:5 molar mit Toluol verdünnt)

Aus den Steigungen der Zeit-Umsatz-Kurven der Abb. 13, 14 und 15 ergeben sich die in den Tabellen 14 und 15 zusammengefaßten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) und die entsprechenden Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p). Die Tabellen enthalten außerdem für den noch folgenden Vergleich mit den Taft-Parametern die notwendigen Quotienten $\log k_R/k_{\text{CH}_3}$.

Tabelle 14: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) [Mol/l.sec], Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) [(l/Mol)^{1/2} . sec⁻¹], Aktivierungsenergien (A_p) [Kcal/Mol] und $\log k_R/k_{CH_3}$ -Werte für Formaldehyd-S-vinyl-monothioacetale ($CH_2=CH-S-CH_2-O-R$)
(0.35 Mol % AIBN, 50°C und 60°C, in Substanz)

R	$v_p \cdot 10^5$		$k_p \cdot 10^5$		A_p	$\log k_R/k_{CH_3}$ 60°C
	50°C	60°C	50°C	60°C		
-CH=CH ₂	-	33.3	-	22.2	-	+ 0.378
-CH ₃	7.7	16.4	4.4	9.3	21.4	0.0
-CD ₃	-	19.2	-	11.3	-	+ 0.086
-C ₂ H ₅	4.2	12.6	2.9	8.7	20.8	- 0.027
-C ₃ H ₇	-	12.7	-	10.4	-	+ 0.050
-CH(CH ₃) ₂	2.8	8.3	2.3	6.8	22.8	- 0.136
-CH ₂ -C ₆ H ₅	0.8	2.6	1.1	3.4	-	- 0.443

Tabelle 15: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) [$\text{Mol/l} \cdot \text{sec}$], Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) [$(\text{l/Mol})^{1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$] und $\log k_R/k_{\text{CH}_3}$ -Werte für Formaldehyd-S-vinyl-monothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2\text{-O-R}$) (0.50 Mol % AIBN, 60°C , 1:5 molar mit Toluol verdünnt)

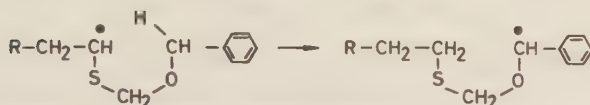
R	$v_p \cdot 10^5$	$k_p \cdot 10^5$	$\log k_R/k_{\text{CH}_3}$
-CH=CH ₂	1.78	18.5	+ 0.295
-CH ₃	1.12	9.4	0.0
-C ₂ H ₅	0.73	8.0	- 0.070
-CH(CH ₃) ₂	0.42	5.0	- 0.200

Bei den Ergebnissen fällt die besonders hohe Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Divinylverbindung auf. Es soll darauf hingewiesen werden, daß die O-Vinylgruppe nicht an der Polymerisation teilnimmt (vergl. Abschn. 2.2.1.) und daß sie daher lediglich als Substituent zu betrachten ist.

Bei den aliphatischen Substituenten beobachtet man eine kontinuierliche Abnahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten von der Methyl- über die Äthyl- zur Isopropylverbindung hin. Diese Unterschiede können durch sterische oder durch induktive Einflüsse der Substituenten auf das Polymerisationsverhalten erklärt werden ^{10) 33)}.

Die niedrige Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Benzylverbindung stimmt mit analogen Untersuchungen an den entsprechenden Vinylmercaptalen ¹⁰⁾ und Vinylthioäthern ⁹⁾

überein. Diese Ausnahmestellung läßt sich wie bei dem entsprechenden Vinylmercaptal ¹⁰⁾ durch die bekannt hohe Überträgerfähigkeit der Benzylgruppe erklären, die durch eine intramolekulare Übertragungsreaktion über eine 6-Ringstruktur begünstigt wird.



Das gut stabilisierte Benzylradikal wirkt als Reaktionsverzögerer und erniedrigt damit die gemessene Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit. Das Benzylmonomere kann aus diesem Grunde nicht vergleichend mit den anderen Monomeren diskutiert werden.

Bisher wurde innerhalb der Reihe der aliphatischen Substituenten noch nicht zwischen induktiven und sterischen Effekten unterschieden. Die abnehmenden Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten von der Methyl- über die Äthyl- zur Isopropylverbindung kann sowohl durch den zunehmenden sterischen Effekt als auch durch den kleiner werdenden -I-Effekt der O-Alkylgruppen bedingt sein.

Vergleicht man nun zwei Monomere mit sterisch nahezu gleichen Substituenten, so sind die unterschiedlichen Reaktionsfähigkeiten induktiv zu diskutieren. Im Falle der O-Vinyl- und der O-Äthylverbindungen ist ein solcher Vergleich in etwa möglich (Abb. 16).

Monomere	α	$V_p \cdot 10^5$ [Mol/l sec]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0.264	33.3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.247	12.6

Abb. 16: α -Werte und Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) von Formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal und Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal

Die unterschiedlichen -I-Effekte der $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - und der $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Gruppe beeinflussen die Mesomerie im konjugierten S-Vinylsystem, d.h. die Doppelbindungen haben unterschiedliche Polaritäten (vergl. die Diskussion der α -Werte in Abschn. 3.1.3.). Im Falle der O-Vinylverbindung liegt eine relativ unpolare S-Vinylgruppe vor, die einem radikalischen Angriff leicht zugänglich ist, was der hohen Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (v_p) dieser Verbindung entspricht.

Der bevorzugt induktive Einfluß der Substituenten auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit kann durch einen Vergleich mit den Taft-Parametern bestätigt werden. Während die Auftragung der $\log k_R/k_{\text{CH}_3}$ -Werte der Substanzpolymerisation gegen die sterischen Taft-Parameter keine Abhängigkeit erkennen läßt, findet man bei der Auftragung gegen die polaren Taft-Parameter (σ^*) eine nahezu lineare Abhängigkeit (Abb. 17). Dies stimmt außerdem mit Untersuchungen an Vinylmercaptalen¹⁰⁾ und Vinyldithiokohlensäureestern⁸⁾ überein.

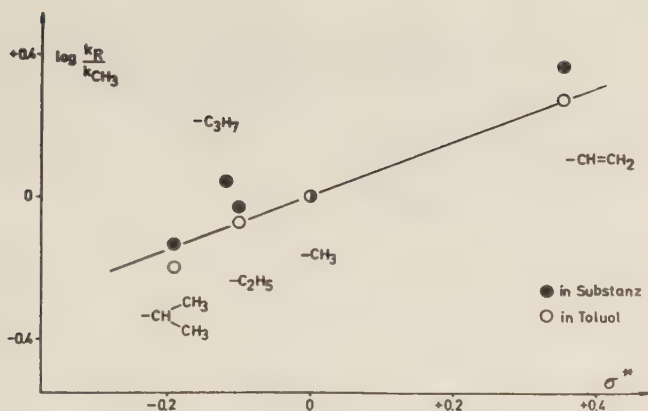


Abb. 17: Abhängigkeit der $\log k_R/k_{CH_3}$ -Werte von den polaren Taft-Parametern (σ^*) der Substituenten R für Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale ($CH_2=CH-S-CH_2-O-R$)

Darüber hinaus sind in dieser Auftragung auch die Polymerisationsversuche in Lösung erfaßt. Sie zeigen die gleiche Abhängigkeit und schließen damit die Einflüsse von Käfigeffekten auf das wachsende Polymerradikal weitgehend aus.

Die Tatsache, daß sich die kinetisch ermittelten Reaktionsdaten analog den spektroskopischen Meßergebnissen mit den polaren Taft-Parametern vergleichen lassen, weist darauf hin, daß für die vorliegende Monomerkategorie eine Korrelation von Struktur- und Reaktionsdaten möglich ist.

Dies läßt sich durch einen Vergleich der UV- und NMR-spektroskopisch ermittelten Strukturdaten (λ_{max} , α) mit den Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) veranschaulichen (Abb. 18 und 19).

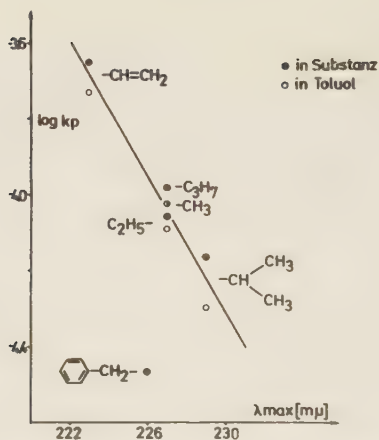


Abb. 18: Vergleich von $\lambda_{\max}$ und Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) für Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$)

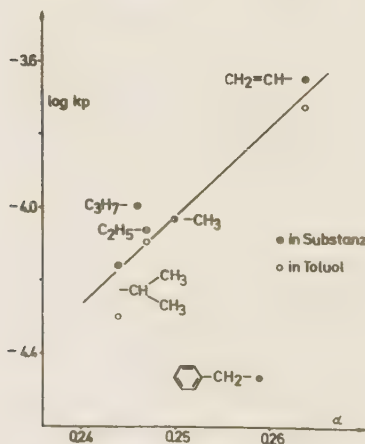


Abb. 19: Vergleich von α -Werten und Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) für Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$)

Für beide Auftragungen des $\log k_p$ fallen die Werte der Benzylverbindungen stark heraus, was auf die bereits diskutierte Ausnahmestellung der Benzylverbindungen zurückzuführen ist.

4. Abbaureaktionen der niedermolekularen und makromolekularen Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

4.1. Zerfallsreaktionen der niedermolekularen Formaldehydmonothioacetale im Massenspektrometer x)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur massenspektrometrischen Strukturuntersuchung von Poly-S-vinylmonothioacetalen durchgeführt. Da systematische Versuche über den Zerfall von Monothioacetalen im Massenspektrometer in der Literatur nicht vorliegen, war es notwendig, die S-Vinylmonothioacetale und gesättigte Monothioacetale als Modellverbindungen detailliert zu untersuchen.

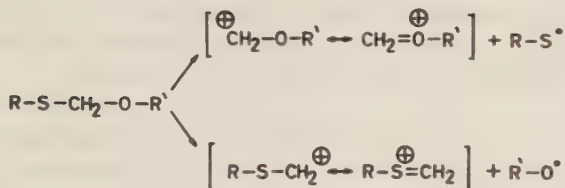
Die prinzipiellen Zerfallsreaktionen von S-CH₂-O-haltigen Verbindungen wurden zuerst an gesättigten Monothioacetalen untersucht und dann an S-Vinylmonothioacetalen bestätigt. Darüber hinaus interessierte ganz besonders der Substituenteneinfluß auf die Bildungswahrscheinlichkeit der spezifischen Bruchstücke innerhalb dieser Monomerkategorie.

4.1.1. Gesättigte Formaldehydmonothioacetale

Die Zerfallsreaktionen im Massenspektrometer sind dann begünstigt, wenn stabilisierte Kationen und stabilisierte Radikale sowie Neutralkügel entstehen können. Unter diesem Gesichtspunkt sind zwei spezifische Zerfallsreaktionen der Formaldehydmonothioacetale denkbar, die zu Bruchstücken

x) Herrn Prof. Dr. MUSSO und Herrn Dr. U.I.ZAHORSZKY danke ich für die Aufnahme der Massenspektren im Chemischen Institut der Universität Marburg sowie für anregende Diskussionen.

führen, die die Möglichkeit der Carbonium-Oxonium- bzw. Carbonium-Sulfonium-Stabilisierung haben.



In Abb. 20 ist das Massenspektrum von Formaldehyd-S-methyl-O-äthylmonothioacetal dargestellt.

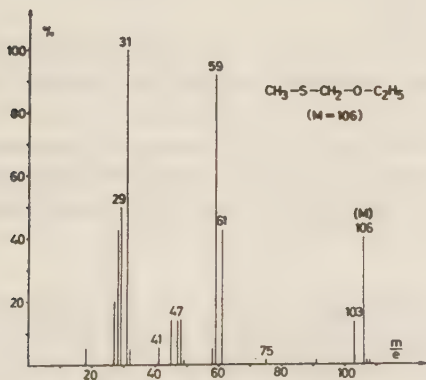


Abb. 20: Massenspektrum von Formaldehyd-S-methyl-O-äthylmonothioacetal

Die Bildungswahrscheinlichkeit des Ätherbruchstücks $C_2H_5-O-CH_2^+$ ($m/e = 59$; 92%) ist größer als die des Thioätherbruchstücks $CH_3-S-CH_2^+$ ($m/e = 61$; 40%). Dieses Ergebnis war aus Überlegungen der Resonanzstabilisierung der Kationen ³⁴⁾ und den Stabilitäten der entstehenden Radikale (S-Alkyl- bzw. O-Alkylradikale) zu erwarten.

Dem gegenüber findet man allerdings bei Untersuchungen von 2-Aminoäthanol, 2-Mercaptoäthanol und 2-Chloräthanol Zerfallsreaktionen, bei denen das Bruchstück mit dem elektropositiveren Heteroatom bevorzugt die positive Ladung trägt ³⁾.

Die Bruchstücke, die beim Zerfall dieser gesättigten Modellverbindungen gebildet werden, sind in Tabelle 16 mit ihren %-Zahlen zusammengefaßt.

Der Pik 31 mit der größten Bildungswahrscheinlichkeit kann dem $H-O-CH_2$ -Kation zugeordnet werden und entsteht aus dem $C_2H_5-O-CH_2$ -Kation der Masse 59, was durch ein metastabiles Ion bei 16.3 bewiesen wird. Die Zuordnung der Masse 29 ist nicht eindeutig möglich, da sie sowohl dem Formyl-Kation $O=CH^+$, als auch dem Äthylkation $C_2H_5^+$ zugeordnet werden kann.

Auffallend ist außerdem die Masse 103, die auf geringe Mengen des Formaldehyd-diäthylacetals zurückzuführen ist, das durch eine Transacetalisierungsreaktion aus der Ausgangsverbindung entstanden sein kann. Diese Reaktion wird bei der Untersuchung der Polymerpyrolyse noch ausführlich diskutiert.

Tabelle 16: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-S-methyl-O-äthylmonothioacetal

Bruchstücke [⊕]	m/e	%
CH ₃ -S-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	106	40
CH ₃ -S-CH ₂	61	42
C ₂ H ₅ -O-CH ₂	59	92
CH ₃ -S-H	48	14
CH ₃ -S	47	14
C ₂ H ₅ -O, CH=S	45	14
C ₃ H ₅	41 x)	5
H-O-CH ₂	31 x)	100
C ₂ H ₅ , O=CH	29	50

x) Die Herkunft dieser Bruchstücke ist durch metastabile Ionen gesichert:

41 aus 59 (m* = 28,5)

31 aus 59 (m* = 16,3)

Für das Formaldehyd-S-methyl-O-benzylmonothioacetal werden die spezifischen S-CH₂-O-Zerfallsreaktionen durch die hohe Bildungstendenz des gut stabilisierten Benzylkations zurückgedrängt (Abb. 21).

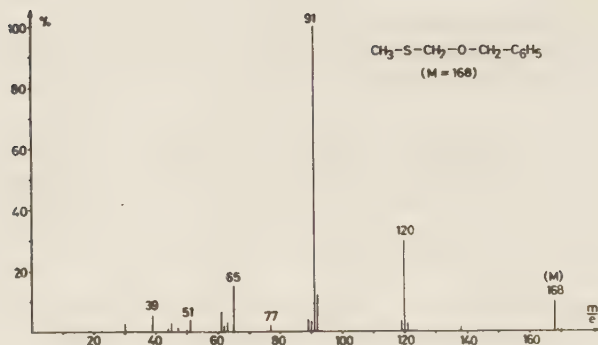


Abb. 21: Massenspektrum von Formaldehyd-S-methyl-O-benzylmonothioacetal

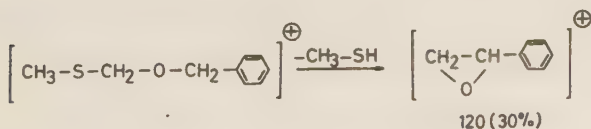
Das Benzylkation (91) zeigt die höchste Intensität, während die für den Zerfall der Äthylverbindung charakteristischen Oxonium-Carbonium- bzw. Sulfonium-Carbonium-Bruchstücke der Massen 121 und 61 nur mit 3% bzw. 7% auftreten.

Die Bruchstücke der Abb. 21 sind mit ihren Intensitäten in Tabelle 17 zusammengestellt.

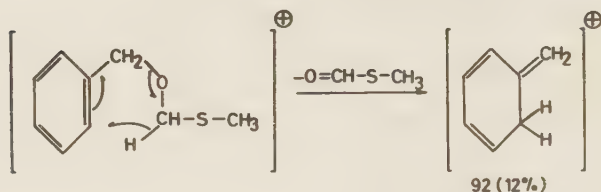
Tabelle 17: Bruchstückstabelle von Formaldehyd-S-methyl-O-benzylmonothioacetal

Bruchstücke [⊕]	m/e	%
CH ₃ -S-CH ₂ -O-CH ₂ -C ₆ H ₅	168	10
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-CH ₃	138	2
C ₆ H ₅ -CH ₂ -O-CH ₂	121	3
C ₆ H ₅ -CH- _O CH ₂	120	30
C ₇ H ₈	92	12
C ₆ H ₅ -CH ₂	91	100
C ₅ H ₅	65	15
CH ₃ -S-CH ₂	61	7
CH ₃ -S	47	2
C ₃ H ₃	39	6

Das Bruchstück der Masse 120 ist durch eine Umlagerung zu erklären, bei der Methylmercaptan als neutrales Molekül gebildet wird.



Das Bruchstück der Masse 92 kann durch eine Umlagerung unter Bildung eines neutralen Ameisensäurethioesters erklärt werden.



Dieser Reaktion entsprechen Untersuchungen von J.K.MC LEOD³⁶ bei Alkylbenzolen und Benzyläthern, bei denen ebenfalls eine entsprechende Wasserstoffwanderung und Neutralmolekülabsplaltung diskutiert wird.

4.1.2. Markierte (deuterierte) und nichtmarkierte Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

Die spezifischen Zerfallsreaktionen dieser Substanzklasse, die für das gesättigte Formaldehyd-S-methyl-O-äthylmonothioacetal bereits diskutiert wurden, werden auch bei allen untersuchten Monomeren ($\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2\text{-O-R}$) gefunden.

Speziell für die Methylverbindung ($\text{R}=\text{CH}_3$) konnte die Zuordnung der Bruchstücke durch Vergleich mit der entsprechenden CD_3 -Verbindung bewiesen werden. In Abb. 22 ist das Massenspektrum des Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetals dem der deuterierten (CD_3) Verbindung gegenübergestellt.

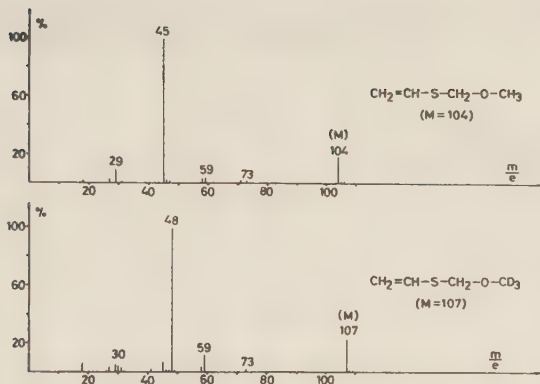


Abb. 22: Massenspektren von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteromethylmonothioacetal

Die typischen Zerfallsreaktionen der ungesättigten Monothioacetale sind für diese beiden Monomeren besonders klar erkennbar, da in diesem Fall die Abbaureaktionen nicht durch Umlagerungsreaktionen überlagert werden, wie sie für die Äthyl-, Isopropyl- und Divinylverbindung zusätzlich diskutiert werden müssen.

Die Bruchstücke und ihre Intensitäten der CH_3 - und CD_3 -Verbindungen sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteromethylmonothioacetal

Bruchstücke ⁽⁺⁾	R = CH ₃		R = CD ₃	
	m/e	%	m/e	%
CH ₂ =CH-S-CH ₂ -O-R	104	19	107	23
CH ₂ =CH-S-CH ₂	73	2	73	2
CH ₂ =CH-S	59	4	59	12
R-O-CH ₂	45	100	48	100
S=CH	45 _x)	100	45	8
O=CH	29	10	29	6

x) Die Herkunft dieses Bruchstücks ist durch ein metastabiles Ion gesichert: 29 aus 45 (m* = 18,7)

Dem Bruchstück der Masse 45 wird das Ätherkation CH₃-O-CH₂⁽⁺⁾ zugeordnet. Der Massenpik dieses Bruchstücks verschiebt sich im Falle der deuterierten Modellverbindung um 3 Masseneinheiten von 45 auf 48.

Die Bildungstendenz des Thioätherbruchstücks CH₂=CH-S-CH₂⁽⁺⁾ (m/e = 73; 2%) ist sehr niedrig und wird im Zusammenhang mit der Frage nach Substituenteneinflüssen auf die Zerfallsreaktion noch einmal diskutiert werden.

Die Massenspektren der Äthyl-, der Isopropyl- und der Divinylverbindung werden in den folgenden drei Abbildungen 23, 24 und 25 wiedergegeben.

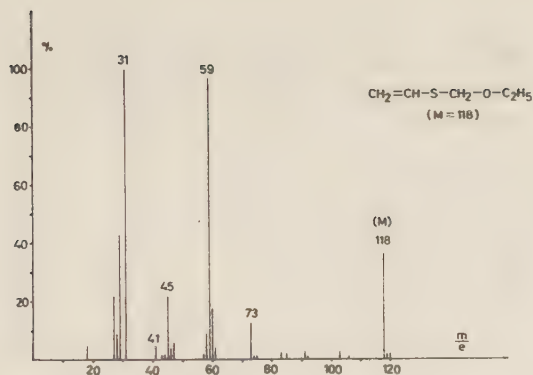


Abb. 23: Massenspektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal

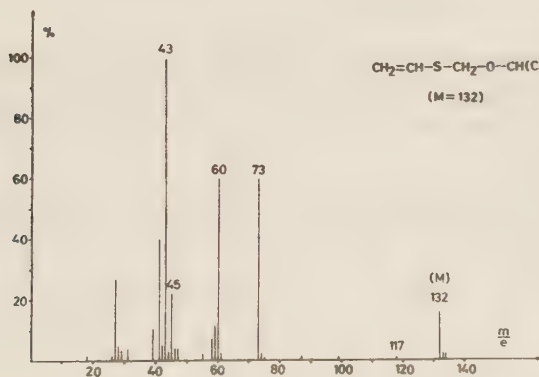


Abb. 24: Massenspektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal

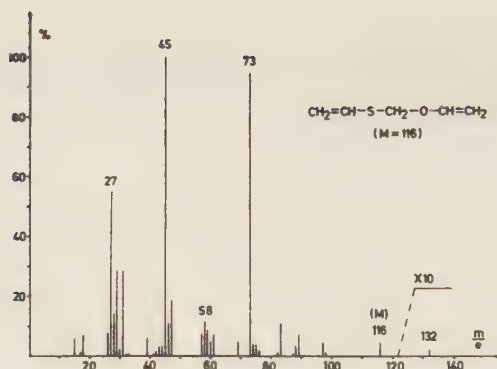
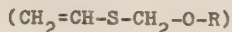


Abb. 25: Massenspektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-vinyl-monothioacetal

Die für Monothioacetale typischen Zerfallsreaktionen werden für alle drei Monomere gefunden, wenn sich auch die Intensitäten der Bruchstücke relativ stark unterscheiden.

Die den Massenpiks (Abb. 23, 24 und 25) zugeordneten Bruchstücke werden mit ihren Intensitäten in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-S-vinyl-monothioacetalen



Bruchstücke ⁽⁺⁾	R = C ₂ H ₅		R = CH(CH ₃) ₂		R = CH=CH ₂	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%
CH ₂ =CH-S-CH ₂ -O-R	118	36	132	16	116	4
CH ₂ =CH-S-CH ₂	73	12	73	60	73	95
CH ₂ =CH-S-H	60	17	60	60	60	5
CH ₂ =CH-S	59	95	59	12	59	9
R-O-CH ₂	59	95	73	60	57	7
R-O-H	46	4	60	60	44	4
R-O	45	22	59	12	43	3
S=CH	45	22	45 ^{x)}	22	45 ^{x)}	100
C ₃ H ₅	41 ^{x)}	5	41	40	-	-
H-O-CH ₂	31 ^{x)}	100	31	5	31	24
O=CH	29	43	29	3	29	24
R	29	43	43	100	27	55
CH ₂ =CH	27	22	27	27	27	55

x) Die Herkunft dieser Bruchstücke ist durch metastabile Ionen gesichert:

41 aus 59 (m* = 28.5)

31 aus 59 (m* = 16.3)

45 aus 73 (m* = 27.8)

Da auf die substituentenabhängigen Zerfallsreaktionen dieser Monomerklasse im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll, sei hier nur noch auf eine MC LAFFERTY-Umlagerung bei den Monomeren hingewiesen. Sie sei im folgenden für die Äthylverbindung formuliert und führt zur Bildung der CH₂=CH-S-H- und R-O-H-Moleküle.

Das Benzylkation (91) zeigt die größte Intensität, während alle anderen Bruchstücke nur noch von untergeordneter Bedeutung sind.

Die Bruchstücke aus Abb. 26 sind mit ihren %-Zahlen in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal

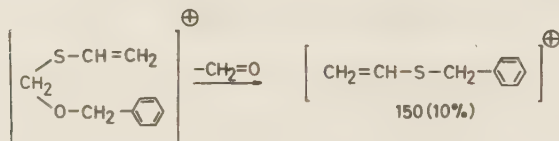
Bruchstücke [⊕]	m/e	%
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	180	4
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$	150 ^{x)}	9
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	121	12
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\diagdown \quad \diagup$ O	120	10
C_7H_8	92	20
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	91	100
C_5H_5	65 ^{x)}	9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}$	59	9
C_3H_7	39	5
$\text{CH}_2=\text{CH}$	27	3

x) Die Herkunft dieser Bruchstücke ist durch metastabile Ionen gesichert:

150 aus 180 ($m^* = 125,2$)

65 aus 91 ($m^* = 46,4$)

Die Bildung der Bruchstücke der Massen 120 und 92 läuft analog den bereits bei der gesättigten Benzylverbindung diskutierten Reaktionen ab. Zusätzlich ist hier eine Umlagerungsreaktion zu formulieren, bei der Formaldehyd als Neutalmolekül entsteht. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der von P. BROWN ¹⁶⁾ für einige Acetale beschriebenen M-30-Umlagerung.



Substituenteneinfluß auf die spezifischen Zerfallsreaktionen der Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale im Massenspektrometer

Ganz allgemein hängt im Massenspektrometer die Zerfallswahrscheinlichkeit von Bindungen eines Moleküls von der Stabilität der entstehenden Kationen, Radikale oder der entstehenden Neutalmoleküle ab. Deren Stabilität wiederum ist stark substituentenabhängig.

Für den vorliegenden Fall der Monothioacetale kann dieses schematisch am Beispiel der beiden spezifischen Bruchstücke, nämlich $\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2$ -Kation und $\text{CH}_2\text{-O-R}$ -Kation veranschaulicht werden. Dies wird in Tabelle 21 am Beispiel der Divinylverbindung sowie der Methylverbindung und ihrem deuterierten Modell demonstriert. Für die Äthyl- und die Isopropylverbindung treten geringfügige Abweichungen insofern auf, als zusätzliche Umlagerungsreaktionen zu einer Veränderung der Intensitäten dieser Massenpiks führen.

Tabelle 21: Intensitäten der spezifischen Bruchstücke der
Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale
(CH₂=CH-S-CH₂-O-R)

R	CH ₂ =CH-S-CH ₂ [⊕]			⊕CH ₂ -O-R		
	m/e	%	% x)	m/e	%	% x)
-CH ₃	73	2	1.3	45	100	65.0
-CD ₃	73	2	-	48	100	-
-CH=CH ₂	73	95	20.0	57	7	1.6

x) Summe der Intensitäten aller Massenpiks = 100%

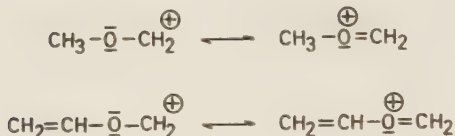
Betrachtet man die beiden Extremfälle, so fällt auf, daß für die Methylverbindung und identisch für die deuterierte Verbindung das Thioätherbruchstück der Masse 73 nur mit 2% erscheint, im Gegensatz zur Divinylverbindung, wo es 95% beträgt. Da in beiden Fällen die Kationen identisch sind, sind diese unterschiedlichen Bildungswahrscheinlichkeiten vermutlich auf die unterschiedlichen Stabilisierungsmöglichkeiten der parallel entstehenden Radikale zurückzuführen.

Im Gegensatz zu dem O-Methylradikal ist das Sauerstoffradikal neben der Vinylgruppe durch Konjugation mit dem Doppelbindungssystem stabilisierbar.



Für das zweite spezifische Bruchstück, nämlich das R-O-CH₂-Kation, entstehen identische Radikale (CH₂=CH-S•), so daß

in diesem Fall die Bildungswahrscheinlichkeit nur von der Stabilität des Kations selbst abhängt.



In beiden Fällen wird das entstehende Kation durch die Oxonium-Carbonium-Mesomerie stabilisiert. Für das Bruchstück der Divinylverbindung wird durch die Konjugation des Sauerstoffs mit der Doppelbindung die Stabilisierungsmöglichkeit jedoch abgeschwächt.

Dementsprechend erhalten wir für das Ätherkation der Masse 45 bzw. 48 für die Methylverbindung bzw. die deuterierte Verbindung mit 100% die intensivsten Massenpiks. Demgegenüber ist das analoge Bruchstück der Divinylverbindung der Masse 57 nur mit 7% vertreten.

Diesem Ergebnis entsprechen Untersuchungen von BÖHME und Mitarbeitern ³⁷⁾ über die Hydrolysegeschwindigkeit von aliphatischen und aromatischen α -Chlormethyläthern und -thioäthern.

Die Benzylverbindung ist in dieses Schema nicht einzuordnen, da die Bildung des gut stabilisierten Benzylkations die typischen Zerfallsreaktionen der Monothioacetale unterdrückt.

4.2. Zerfallsreaktionen der Poly-formaldehyd-S-vinyl-monothioacetale im Massenspektrometer

Die Massenspektroskopie hat in den letzten Jahren eine große Bedeutung zur Strukturuntersuchung von organischen Verbindungen erlangt ³⁸⁾.

Während über niedermolekulare Verbindungen zahlreiche und systematische Untersuchungen auch über Struktureinflüsse auf die Zerfallsreaktion vorliegen, wurden makromolekulare Verbindungen bisher nur relativ wenig massenspektrometrisch untersucht.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden die ersten systematischen Arbeiten auf dem Peptidgebiet von BIEMANN und MC LAFFERTY ¹³⁾ durchgeführt. Diese Untersuchungen haben in der Zwischenzeit zu Sequenzanalysen von Oligo- und Polypeptiden mit Hilfe der Massenspektroskopie geführt.

Auf dem Gebiet der synthetischen Polymeren dagegen wurde diese Untersuchungsmethode meist nur für Betriebsanalysen eingesetzt, wobei die Pyrolyseprodukte erst gaschromatographisch aufgetrennt und das Massenspektrometer anschließend lediglich zu deren Identifizierung verwendet wurde.

Erst neuerdings wird systematisch versucht, die Pyrolysereaktion makromolekularer Verbindungen direkt im Massenspektrometer durchzuführen und damit zu einem einfachen Verfahren zur Strukturuntersuchung von Polymeren auszubauen.

Unter Verwendung dieses Verfahrens konnten z.B. von DIEFENBACH die Strukturen radikalisch und anionisch dargestellter Poly-vinylmethylenedisulfone klar unterschieden werden ¹⁴⁾. Von HUMMEL und Mitarbeitern wurde außerdem über den Abbau von Styrol-SO₂-Copolymeren direkt im Massenspektrometer berichtet. ¹⁵⁾

Im Rahmen von Arbeiten über Strukturuntersuchungen von Poly-vinylverbindungen war es daher von Interesse, die Abbaureaktionen der dargestellten Poly-S-vinylmonothioacetale im Massenspektrometer systematisch zu untersuchen und eventuelle Strukturdivergenzen der kationisch und radikalisch dargestellten Polymeren auf diesem Wege zu erfassen.

Die Untersuchungen wurden in einem Atlas CH-4-Gerät durchgeführt. Die Pyrolyse erfolgte in der Ionenquelle, wobei die Proben im Graphittiegel oder als dünner Polymerfilm auf Platindraht eingeführt wurden.

4.2.1. Pyrolyse der radikalisch dargestellten Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Pyrolysereaktionen der Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale wurden die Proben bei systematisch variierten Abbautemperaturen von 100 bis 300°C untersucht. Hierbei wurde so verfahren, daß eine Untersuchungsreihe an einer einzigen Polymerprobe durchgeführt wurde, wobei nach einer gewissen Verweilzeit zur Aufnahme eines Spektrums bei einer konstanten Temperatur sofort auf die nächsthöhere Untersuchungstemperatur weitergeheizt wurde.

Im folgenden sollen die Meßergebnisse für Abbautemperaturen von ca. 100°C, ca. 200°C und ca. 300°C für das Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal diskutiert werden.

Pyrolyse bei ca. 100°C

Bei dieser Temperatur findet als einziger erfaßbarer Abbauprozess eine Transacetalisierung unter Bildung des Formaldehyd-dimethylacetals als stabilem leicht flüchtigem Mole-

Wird stellt, das als Pik der Masse $m/e = 75$ (M-1) im Polymer-Spektrum (Abb. 27, oberes Spektrum) gefunden wird.

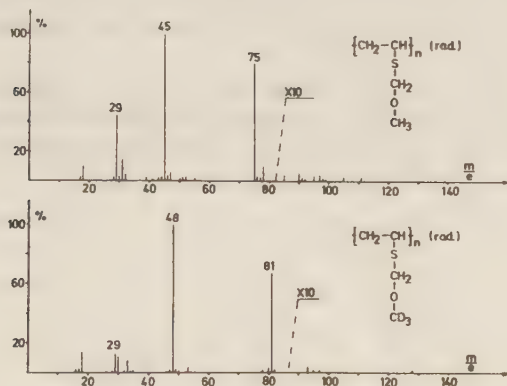
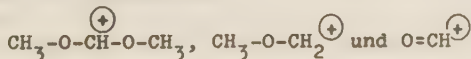


Abb. 27: Massenspektren von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteriomethylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde Formaldehyd-dimethyl-acetal als Modells substanz ebenfalls massenspektrometrisch untersucht (Abb. 28).

Das Massenspektrum des niedermolekularen Acetals ist mit dem Spektrum der bei 100°C pyrolysierten Polymerprobe identisch (vergl. Abb. 27, oberes Spektrum).

Den drei charakteristischen Massenpiks bei 75, 45 und 29 werden die Bruchstücke



zugeordnet.

Zur Bestätigung für die Zuordnung dieser Bruchstücke und damit als Beweis für den Verlauf dieser Pyrolysereaktion als eine Transacetalisierung wurde das entsprechende deuterierte (CD_3) Polymerisat dargestellt und unter identischen Bedingungen untersucht (Abb. 27, unteres Spektrum).

Wie erwartet, verschoben sich für die deuterierten Bruchstücke die charakteristischen Massenspektren von 75 auf 81 und von 45 auf 48, während das dem Formaldehydkation zugeordnete Bruchstück bei 29 unverändert bleibt.

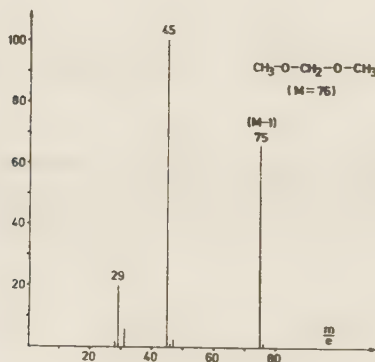


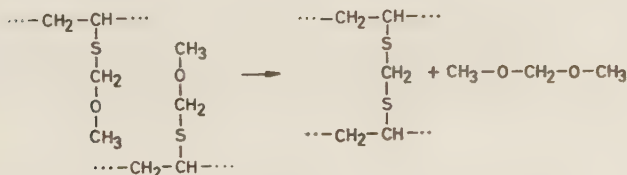
Abb. 28: Massenspektrum von Formaldehyd-dimethylacetal

In Tabelle 22 sind die diskutierten charakteristischen Bruchstücke aus den Abb. 27 und 28 mit ihren entsprechenden %-Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 22: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-dimethylacetal und von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methyl (bzw. trideuteromethyl)-monothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C

Bruchstücke ⁽⁺⁾	R-O-CH ₂ -O-R		$\begin{array}{c} -[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\ \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{R} \end{array}$			
	R = CH ₃		R = CH ₃		R = CD ₃	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%
R-O-CH-O-R	75	66	75	80	81	68
R-O-CH ₂	45	100	45	100	48	100
O = CH	29	20	29	45	29	13

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für die Pyrolyse des Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetals bei ca. 100°C die folgende Transacetalisierungsreaktion, bei der das Polymerisat über Mercaptalbrücken vernetzt.



Damit stimmt die Tatsache überein, daß alle dargestellten Polymeren bereits beim Lagern langsam und beschleunigt bei schwacher Erwärmung vernetzen. Es sei hier außerdem auf Untersuchungen von BÖHME und Mitarbeitern ⁴⁾ über die

Transacetalisierung von Monothioacetalen unter Bildung von Mercaptalen und Acetalen hingewiesen.

Pyrolyse bei ca. 200°C

Wird die Pyrolyse des Polymerisates bei ca. 200°C durchgeführt (Abb. 29, oberes Spektrum), so unterscheidet sich das erhaltene Massenspektrum von dem entsprechenden, das bei ca. 100°C erhalten wurde (Abb. 27).

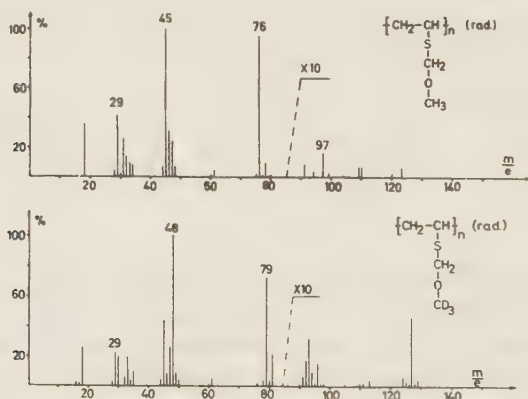


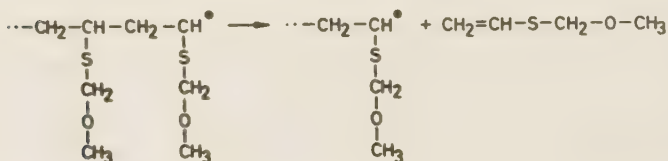
Abb. 29: Massenspektren von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteromethylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 200°C

Der charakteristische Unterschied zu dem Pyrolysespektrum bei 100°C (Abb. 27) ist das Verschwinden des Massenpiks des Formaldehyd-dimethylacetals (M-1) = 75, wobei gleichzeitig ein neues Bruchstück der Masse 76 mit hoher Intensität auftritt.

Tabelle 23: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-S-vinyl-O-methyl (bzw. trideuteromethyl)-monothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 200°C

Bruchstücke ⁽⁺⁾	CH ₂ =CH-S-CH ₂ -O-R		- [- CH ₂ -CH -] _n - S-CH ₂ -O-R			
	R = CH ₃		R = CH ₃		R = CD ₃	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%
S-CH ₂ -O-R	-	-	76	95	79	72
R-O-CH ₂	45	100	45	100	48	100
O=CH	29	10	29	42	29	23

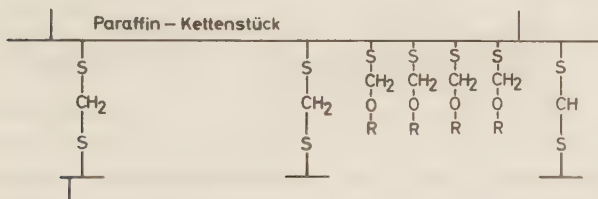
Wie bereits diskutiert, entsteht bei der Pyrolyse dieses Polymerisates bei ca. 200°C kaum Dimethylacetal. Die beiden in Tabelle 23 wiedergegebenen Massen 45 und 29 können daher nur durch die pyrolytische Bildung des niedermolekularen ungesättigten Monothioacetals erklärt werden (vergl. das Massenspektrum des Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetals, Abb. 22). Die Rückbildung der monomeren Vinylverbindung bei der Pyrolyse von Poly-vinylverbindungen ist eine häufig anzutreffende Abbaureaktion, die radikalisch im Sinne einer "Reißverschlußreaktion" abläuft.



Für die Pyrolyse des Poly-S-vinylmonothioacetals bei ca. 200°C sind mit der Depolymerisation zum niedermolekularen S-Vinyl-monothioacetal einerseits und mit der Bildung des Thionameisensäureesters und Paraffinstrukturen im Polymerisat andererseits zwei verschiedene Abbaumechanismen anzunehmen.

Pyrolyse bei ca. 300°C

Aus den bisher diskutierten Abbaureaktionen ergeben sich für das bei Beginn der Hochtemperaturpyrolyse vorliegende Polymerisat schematisch folgende Strukturen ($\text{R}=\text{CH}_3$):



Es handelt sich um ein hochvernetztes Polymerisat, das zwischen den als Vernetzungsbrücken wirkenden Mercaptalgruppen Paraffin-Kettenstücke oder noch unveränderte Poly-formaldehyd-S-vinyl-monothioacetal-Kettenstücke enthält.

Im Gegensatz zu den beiden sehr einfachen Pyrolysespektren bei 100 bzw. 200°C ist das bei einer Temperatur von ca. 300°C erhaltene Spektrum relativ komplex (Abb. 30).

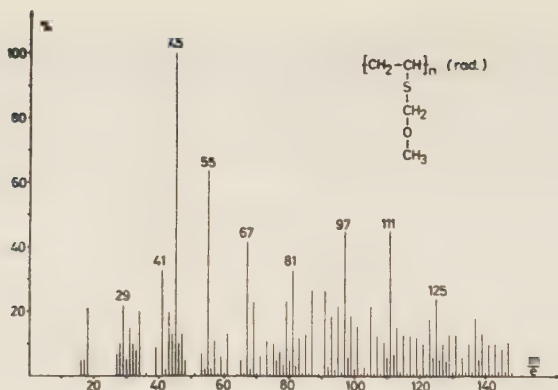


Abb. 30: Massenspektrum von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. $300^\circ C$

Von den bisher diskutierten charakteristischen Massen treten lediglich die Piks bei 45 und 29 auf. Sie können analog dem voranstehenden Abschnitt aus dem Zerfall des Monomeren erklärt werden, der bei der Depolymerisation der Poly-S-vinylmonothioacetal-Kettenstücke entsteht.

Das übrige Spektrum entspricht im Prinzip einem typischen Kohlenwasserstoffspektrum. Die Massen der beiden Kohlenwasserstoffzerfallsreihen C_nH_{2n-1} und C_nH_{2n+1} unterscheiden sich jeweils um 14 Masseneinheiten. Sie sind mit ihren %-Zahlen in Tabelle 24 zusammengestellt.

Tabelle 24: Bruchstücktabelle von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 300°C

n	$C_n H_{2n-1}^{+}$		$C_n H_{2n+1}^{+}$	
	m/e	%	m/e	%
3	41	33	43	20
4	55	64	57	11
5	69	23	71	6
6	83	12	85	13
7	97	45	99	19
8	111	45	113	15
9	125	24	127	10

Dieses Ergebnis beweist das Vorliegen von Paraffinkettenstücken in den teilweise abgebauten Polymerproben. Ihre Bildung bei ca. 200°C wird, wie bereits diskutiert, auf eine radikalische Kettenreaktion unter gleichzeitiger Entstehung niedermolekularer Thionameisensäureester zurückgeführt.

Die für die drei verschiedenen Pyrolysetemperaturen diskutierten Abbaureaktionen sind selbstverständlich nicht als getrennt ablaufend zu betrachten. Sie sind sicher synchron, wenn sie auch unter den gewählten günstigen Bedingungen weitgehend selektiv erfaßt wurden.

Pyrolysereaktionen weiterer Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

Die für die Methylverbindung ausführlich diskutierten Abba- und Zerfallsreaktionen wurden auch für Poly-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal und Poly-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal (Abb. 43) untersucht und bestätigt. In beiden Fällen besteht die Primärreaktion bei ca. 100°C ebenfalls in der Bildung

des niedermolekularen gesättigten Acetals und der vernetzten Polymerisate. Die sich bei ca. 200°C anschließende Bildung des Thionesters wird für die Äthylverbindung in Abb. 31 noch einmal veranschaulicht. In dieser Abbildung werden neben dem Spektrum des Formaldehyd-diäthylacetals die Spektren der Pyrolyseprodukte bei ca. 100°C, 150°C, 200°C und 220°C zusammengefaßt.

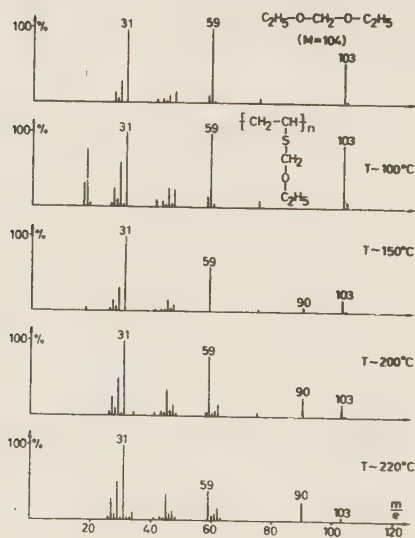


Abb. 31: Massenspektren von Formaldehyd-diäthylacetal und von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmono-thioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C bis ca. 220°C

Die in allen Spektren der Abb. 31 nahezu konstant auftretenden Piks bei 59 und 31 werden dem $C_2H_5-O-CH_2$ -Kation und dem daraus über metastabile Ionen ableitbaren $H-O-CH_2$ -Kation zugeordnet.

Entsprechend einer Abnahme der Diäthylacetalbildung in dem bereits vernetzten Polymerisat zugunsten der Thionesterbildung nimmt das Diäthylacetal-Kation (M-1) = 103 mit steigender Pyrolysetemperatur kontinuierlich ab. Die Intensität des Molekülions des Thionameisensäureäthylesters bei 90, der bei Reaktionstemperaturen von $100^\circ C$ noch nicht auftritt, steigt demgegenüber kontinuierlich bis auf 26% an. Die charakteristischen Bruchstücke dieser Zerfallsreaktionen und ihre Intensitäten werden in Tabelle 25 zusammengefaßt.

Tabelle 25: Bruchstücktabelle von Formaldehyd-diäthylacetal und von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. $100^\circ C$ bis ca. $220^\circ C$

	$\begin{array}{c} O-C_2H_5 \\ \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ O-C_2H_5 \end{array}$		$- \left[\begin{array}{c} CH_2-CH- \\ \\ S-CH_2-O-C_2H_5 \end{array} \right]_n -$							
Bruchstücke [⊕]	m/e	%	100°C m/e	%	150°C m/e	%	200°C m/e	%	220°C m/e	%
C ₂ H ₅ -O-CH-O-C ₂ H ₅	103	55	103	85	103	17	103	17	103	5
S=CH-O-C ₂ H ₅	-	-	-	-	90	6	90	26	90	25
C ₂ H ₅ -O-CH ₂	59	100	59	100	59	60	59	80	59	40
C ₂ H ₅ -O	45	10	45	26	45	15	45	35	45	34
H-O-CH ₂	31 ^{+) 98}		31	100	31	100	31	100	31	100

+) Die Herkunft dieses Bruchstücks ist durch ein metastabiles Ion gesichert:

31 aus 59 ($m^* = 16.3$)

4.2.2. Pyrolyse der kationisch dargestellten Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

Die starken Strukturunterschieden zwischen den radikalisch und den kationisch dargestellten Polymerisaten (vergl. Abschnitt 2.2.) lassen sich an Hand der Massenspektren dieser beiden Polymertypen klar erkennen.

Durch den unregelmäßigen Aufbau des kationischen Polymerisates, das Schwefel in der Seitenkette und darüber hinaus wahrscheinlich auch in der Hauptkette enthält, war ein komplizierter Zerfall bei der Pyrolyse im Massenspektrometer zu erwarten. Bereits bei niedrigen Pyrolysetemperaturen ergeben sich komplexe Spektren, wie am Beispiel der unter identischen Bedingungen pyrolysierten Polymerproben der Methylverbindung sowie des deuterierten Modells gezeigt werden kann (Abb. 32).

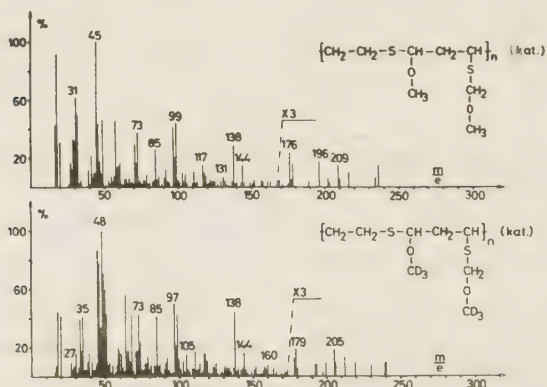


Abb. 32: Massenspektren von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteromethylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C

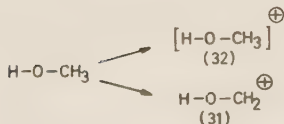
Als Pik höchster Intensität tritt das Bruchstück der Masse 45 auf, entsprechend 48 für die deuterierte Verbindung. Ihm kann das mehrfach erwähnte typische $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-Kation}$ zugeordnet werden.

Dieses Bruchstück kann nur aus Strukturelementen formuliert werden, die eine intakte $\text{S-CH}_2\text{-O-Gruppe}$ tragen, und bestätigt damit das partielle Vorliegen von dem radikalischen Polymerisat vergleichbaren Struktureinheiten.

Hierfür spricht auch das in beiden Spektren auftretende Bruchstück der Masse 73, das, wie beim Monomerzerfall, dem $\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2\text{-Kation}$ zugeordnet werden kann (vergl. Tabelle 18).

Ein Hinweis auf die durch Übertragungsreaktion an der $\text{S-CH}_2\text{-O-Gruppe}$ entstandenen Strukturelemente mit Schwefel in der Hauptkette wird durch das Auftreten der Massenpiks 31, 32 bzw. 33, 35 bei der deuterierten Verbindung gegeben. Sie können dem Methanol-Moleküllion und dem $\text{H-O-CH}_2\text{-Kation}$ zugeordnet werden. Diese Massenpiks treten in den Spektren der entsprechenden radikalischen Polymerisate nur untergeordnet auf.

Die Entstehung dieser Abbauprodukte aus dem Übertragungselement kann folgendermaßen veranschaulicht werden:



Den Massen 31 und 32 entsprechen für die deuterierte Verbindung die Massen 33 und 35.

Die Deutung der Bruchstücke im Bereich von 85 bis 250 hat sich als sehr schwierig erwiesen und ist bisher nicht eindeutig möglich.

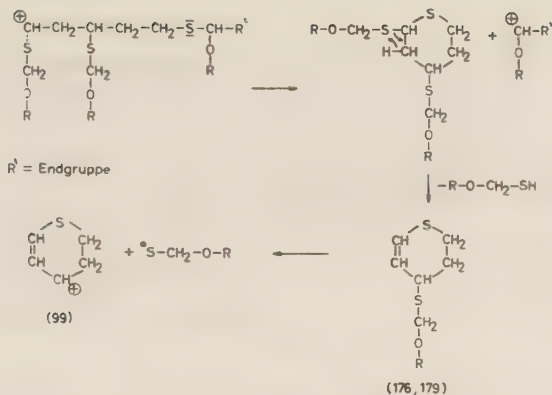
Es sollen im folgenden mit aller Vorsicht eine Reihe von Möglichkeiten kurz diskutiert werden:

Für die Bruchstücke der Massenzahlen 71, 85 und 99 ist z.B. eine Zuordnung als Paraffinbruchstücke ($C_n H_{2n+1}^+$ für $n = 5, 6, 7$) nicht auszuschließen, obwohl die niedrige Pyrolysetemperatur deren Bildung unwahrscheinlich macht (vergl. Hochtemperaturpyrolyse des radikalischen Polymerisates). Außerdem sollten in diesem Fall auch erfahrungsgemäß die Bruchstücke der Massen 69, 83 und 97 ($C_n H_{2n-1}^+$) in ähnlichen Intensitäten vorhanden sein.

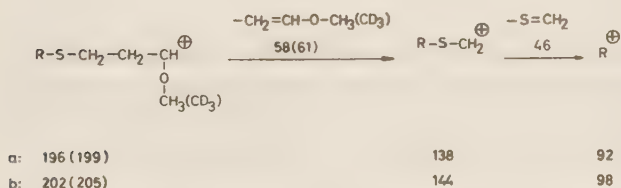
Eine weitere Deutungsmöglichkeit ist die Zuordnung dieser Massen (71, 85, 99) zu S-haltigen Bruchstücken der Summenformel $C_n H_{2n-3} S^+$ für $n = 3, 4, 5$.

Die Bildung S-haltiger wasserstoffarmer Kettenstücke wurde bei der Methanolabspaltung aus dem Übertragungsstück des kationischen Polymerisates bereits diskutiert. Diese Bruchstücke sind außerdem eindeutig methylgruppenfrei, da sie auch für die deuterierte Modellverbindung mit unveränderten Massen auftreten.

Ein Beispiel für ein derartiges S-haltiges Bruchstück der Summenformel $C_n H_{2n-3} S$ wäre das Thiahexenkation der Masse 99, dessen Bildung aus pyrolytisch abgebauten Kettenstücken des kationischen Polymerisates wie folgt formuliert werden könnte ($R = CH_3, CD_3$):



So schwierig die Zuordnung einzelner Massenpiks auch ist, lassen sich doch zahlreiche pyrolytisch gebildete Bruchstücke formulieren, aus denen dann im Massenspektrometer nacheinander Methyl-vinyläther und Thioformaldehyd abgespalten werden. Die zurückbleibenden Grundkörper sind nicht definitiv zuzuordnen. Diese Annahme soll im folgenden an Hand von zwei Zerfallsbeispielen (a und b) demonstriert werden:



Während für die radikalisch dargestellten Polymerisate durch Temperaturvariation die verschiedenen Abbaureaktionen weitgehend selektiv erfaßt werden konnten, war im Fall der kationisch dargestellten Polymerisate keine eindeutige Differenzierung möglich (Abb. 33).

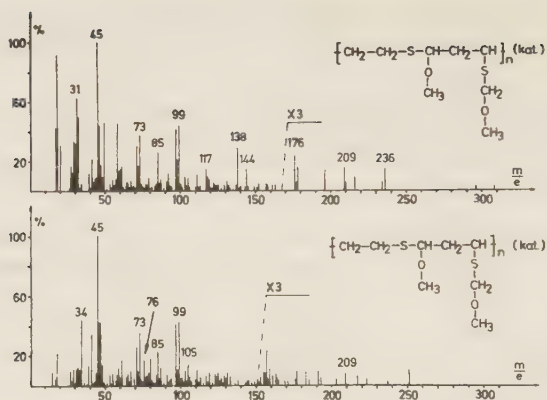


Abb. 33: Massenspektren von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C und ca. 200°C

Die Massenspektren der bei 100°C bzw. 200°C pyrolysierten Proben sind nicht prinzipiell verschieden. Als charakteristischste Differenzen sei auf das Verschwinden der Massenspektren bei 58, 138 und 144 bei der höheren Pyrolysetemperatur hingewiesen.

Darüber hinaus wird nur sehr wenig Thionester (76) bei der höheren Temperatur gebildet. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß im kationischen Polymerisat nur relativ wenig ungestörte Polyvinylkettenstücke vorhanden sind.

Zusammenfassend läßt sich zu den Abbaureaktionen der untersuchten Polymerisate im Massenspektrometer sagen, daß sich die Methode für einfache Zerfallsreaktionen bewährt hat, wie z.B. bei der Pyrolyse der radikalisch dargestellten Polymerisate. Die Untersuchung komplexer Polymerstrukturen,

z.B. die der kationisch dargestellten Polymerisate, stößt vorläufig noch auf große Schwierigkeiten.

Zur weiteren detaillierten Untersuchung von Struktur-
differenzen wird es notwendig sein, Makromoleküle mit definiert
unterscheidbaren Strukturen herzustellen, wie dies z.B. für
radikalisch bzw. anionisch dargestellte Poly-acrylnitrile
bzw. Poly- β -alanine möglich ist. Derartige Untersuchungen
werden zur Zeit durchgeführt.

5. Experimenteller Teil

5.1. Synthese und Charakterisierung der dargestellten Monomeren

5.1.1. Darstellung der Formaldehyd-S- β -hydroxyäthylmonothioacetale und Formaldehyd-S- β -chloräthylmonothioacetale

S- β -Hydroxyäthylverbindungen:

In eine alkoholische Lösung von 1.1 Mol Natrium- β -hydroxy-äthylmercaptid wird bei 0 bis 5°C unter Rühren 1 Mol des entsprechenden α -Chlormethyläthers eingetropft. Nach etwa 12 Stunden bei Raumtemperatur wird das gebildete NaCl abgetrennt und das Produkt i.Vak. unter Stickstoff destilliert.

Formaldehyd-S- β -hydroxyäthyl-O-methylmonothioacetal (I)

Ansatz: 80.0g (1.0 Mol) α -Chlormethyl-methyläther
84.0g (1.1 Mol) Mercaptoäthanol
27.5g (1.2 Mol) Natrium und 800 ml Äthanol

Ausbeute: 111.0g (92% d.Th.), Sdp.₃:61°C, n_D^{20} = 1.4873

Formaldehyd-S- β -hydroxyäthyl-O-äthylmonothioacetal (IV)

Ansatz: 94.0g (1.0 Mol) α -Chlormethyl-äthyläther
84.0g (1.1 Mol) Mercaptoäthanol
27.5g (1.2 Mol) Natrium und 800 ml Äthanol

Ausbeute: 109.0g (82% d.Th.), Sdp.₁₄:102°C

Formaldehyd-S- β -hydroxyäthyl-O-1-propylmonothioacetal (VII)

Ansatz: 97.0g (0.90 Mol) α -Chlormethyl-1-propyläther
74.0g (0.95 Mol) Mercaptoäthanol
23.0g (1.00 Mol) Natrium und 700 ml Äthanol

Ausbeute: 116.0g (86% d.Th.), Sdp.₃:72°C

Formaldehyd-S- β -hydroxyäthyl-O-benzylmonothioacetal (IX)

Ansatz: 100.0g (0.64 Mol) α -Chlormethyl-benzyläther
55.0g (0.70 Mol) Mercaptoäthanol
17.3g (0.75 Mol) Natrium und 500 ml Äthanol

Ausbeute: 78.0g (62% d.Th.)

S- β -Chloräthylverbindungen:

In 1.1 Mol Äthylensulfid, dem 2 Tropfen Pyridin zugesetzt werden, wird bei 50-60°C unter Rühren 1 Mol des entsprechenden α -Chlormethyläthers eingetropft. Über Nacht hält man das Reaktionsgemisch bei 80°C und fraktioniert dann das Rohprodukt 1.Vak. unter Stickstoff.

Formaldehyd-S- β -chloräthyl-O-methylmonothioacetal (II)

Ansatz: 76.0g (0.95 Mol) α -Chlormethyl-methyläther
62.9g (1.05 Mol) Äthylensulfid

Ausbeute: 98.0g (75% d.Th.), Sdp.₂:73°C, n_D²⁰=1.4853

Formaldehyd-S- β -chloräthyl-O-trideuteromethylmonothioacetal(III)

Ansatz: 36.7g (0.44 Mol) α -Chlormethyl-trideuteromethyläther
29.4g (0.49 Mol) Äthylensulfid

Ausbeute: 50.2g (80% d.Th.), Sdp.₈:57°C

Formaldehyd-S- β -chloräthyl-O-äthylmonothioacetal (V)

Ansatz: 94.0g (1.0 Mol) α -Chlormethyl-äthyläther
66.0g (1.1 Mol) Äthylensulfid

Ausbeute: 143.2g (94% d.Th.), Sdp.₃:58°C, n_D^{20} =1.4812

Formaldehyd-S- β -chloräthyl-O-n-propylmonothioacetal (VI)

Ansatz: 84.0g (0.78 Mol) α -Chlormethyl-n-propyläther
50.0g (0.83 Mol) Äthylensulfid

Ausbeute: 140.0g (83% d.Th.), Sdp.₂:61°C

Formaldehyd-S- β -chloräthyl-O-i-propylmonothioacetal (VIII)

Ansatz: 48.0g (0.44 Mol) α -Chlormethyl-i-propyläther
30.0g (0.50 Mol) Äthylensulfid

Ausbeute: 61.0g (82% d.Th.), Sdp.₂₀:114°C

Formaldehyd-S- β -chloräthyl-O- β -chloräthylmonothioacetal (X)

Ansatz: 78.0g (0.65 Mol) α -Chlormethyl- β -chloräthyläther
36.0g (0.60 Mol) Äthylensulfid

Ausbeute: 97.5g (84% d.Th.), Sdp.₂:96°C, n_D^{20} =1.5091

5.1.2. Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale

Die β -Hydroxyäthyl- und die β -Chloräthylverbindungen wurden direkt in die Vinylverbindungen überführt, ohne zuvor analytisch charakterisiert zu werden.

Wasserabspaltung von Formaldehyd-S- β -hydroxyäthylmonothioacetalen

Die β -Hydroxyäthylverbindungen werden mit feingepulvertem NaOH/KOH (1:3) im Molverhältnis 1:1.1 gemischt und auf

100 bis 180°C erhitzt. Dabei destillieren Wasser und die leicht siedenden Vinylverbindungen kontinuierlich ab. Gegen Ende der Reaktion evakuiert man das Reaktionsgefäß, um die Monomerausbeute zu steigern. Das Rohprodukt wird über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. unter Stickstoff fraktioniert.

Dehydrohalogenierung von Formaldehyd-S- β -chloräthylmonothioacetalen

Die Dehydrohalogenierung wurde mit NaOH/KOH (a) bzw. mit Kalium-t-butylat (b) durchgeführt.

- a) Die β -Chloräthylverbindungen werden mit feingepulvertem NaOH/KOH (1:3) im Molverhältnis 1:1.3 gemischt und unter Rühren 30 Minuten auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase vom Salz abgesaugt und i.Vak. unter Stickstoff fraktioniert.
- b) 1 Mol der β -Chloräthylverbindung wird bei 50°C in eine Aufschlammung von 1.3 Mol Kalium-t-butylat in 50 ml t-Butanol langsam eingetropft. Nach Ablauf der exothermen Reaktion wird das Rohprodukt unter Stickstoff fraktioniert.

Die nicht umgesetzten β -Chlorverbindungen werden zu ca. 80% zurückgewonnen und zu weiteren Dehydrohalogenierungen verwendet.

Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal (XI)

Ansatz 1: 55.5g (0.46 Mol) β -Hydroxyäthylverbindung (I)
26.0g (0.51 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 10.1g (21% d.Th.), Sdp.₉₀: 62°C, n_D^{20} =1.4811

Ansatz 2: 98.0g (0.7 Mol) β -Chloräthylverbindung (II)
112.0g (1.0 Mol) Kalium-t-butylat, 50 ml t-Butanol

Ausbeute: 16.8g (23% d.Th.), Sdp.₉₀:62°C, n_D^{20} =1.4811

Analyse^{x)}: C_4H_8OS (104.2)

ber.: 46.11%C 7.68%H 30.80%S

gef.: 46.08%C 7.45%H 30.95%S

Formaldehyd-S-vinyl-O-trideuteromethylmonothioacetal (XII)

Ansatz: 50.2g (0.35 Mol) β -Chloräthylverbindung (III)
41.5g (0.37 Mol) Kalium-t-butylat, 25 ml t-Butanol

Ausbeute: 11.5g (31% d.Th.), Sdp.₉₀:58°C, n_D^{20} =1.4790

Analyse: $C_4H_5D_3OS$ (107.2)

ber.: 44.82%C 7.52%H 29.91%S

gef.: 43.80%C 7.38%H 29.42%S

Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal (XIII)

Ansatz 1: 20.0g (0.15 Mol) β -Hydroxyäthylverbindung (IV)
10.4g (0.20 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 4.1g (23% d.Th.), Sdp.₁₇:41°C, n_D^{20} =1.4717

Ansatz 2: 35.8g (0.23 Mol) β -Chloräthylverbindung (V)
14.6g (0.28 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 7.1g (26% d.Th.), Sdp.₁₇:41°C, n_D^{20} =1.4717

Analyse: $C_5H_{10}OS$ (118.2)

ber.: 50.80%C 8.47%H 27.15%S

gef.: 50.75%C 8.34%H 27.08%S

x) Die Mikroanalysen wurden von A. BERNHARDT, Mülheim(Ruhr), ausgeführt

Formaldehyd-S-vinyl-O-n-propylmonothioacetal (XIV)

Ansatz: 70.0g (0.42 Mol) β -Chloräthylverbindung (VI)
25.0g (0.48 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 15.6g (28% d.Th.), Sdp.₁₁:52°C, n_D^{20} =1.4676

Analyse: C₆H₁₂OS (132.2)

ber.:	54.50%C	9.08%H	24.27%S
gef.:	54.08%C	9.53%H	20.84%S

Formaldehyd-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal (XV)

Ansatz 1: 50.0g (0.30 Mol) β -Hydroxyäthylverbindung (VII)
20.8g (0.40 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 8.6g (22% d.Th.), Sdp.₁₅:47°C, n_D^{20} =1.4646

Ansatz 2: 61.0g (0.35 Mol) β -Chloräthylverbindung (VIII)
20.8g (0.40 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 11.5g (25% d.Th.), Sdp.₁₅:47°C, n_D^{20} =1.4646

Analyse: C₆H₁₂OS (132.2)

ber.:	54.50%C	9.08%H	24.27%S
gef.:	54.62%C	9.26%H	23.53%S

Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal (XVI)

Ansatz: 78.0g (0.40 Mol) β -Hydroxyäthylverbindung (IX)
24.8g (0.48 Mol) NaOH/KOH

Ausbeute: 21.5g (30% d.Th.), Sdp._{0.1}:56°C

Analyse: C₁₀H₁₂OS (180.3)

ber.:	66.63%C	6.66%H	17.80%S
gef.:	65.59%C	6.75%H	16.14%S

Formaldehyd-S-vinyl-O-vinylmonothioacetal (XVII)

Ansatz: 97.5g (0.52 Mol) β -Chloräthylverbindung (X)
123.0g (1.10 Mol) Kalium-t-butylat, 100 ml t-Butanol

Ausbeute: 10.8g (18% d.Th.), Sdp.₈₃: 77°C, n_D^{20} = 1.4982

Analyse: C₅H₈OS (116.2)

ber.:	51.69%C	6.94%H	27.60%S
gef.:	51.49%C	7.12%H	27.33%S

5.1.3. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren

Alle dargestellten Monomeren wurden IR-, UV- und NMR-spektroskopisch und darüber hinaus auch massenspektroskopisch untersucht.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein NaCl-Spektrometer 137 der Firma Perkin-Elmer. Die Spektren der dargestellten S-Vinylmonothioacetale werden mit Ausnahme der Divinylverbindung (vergl. Abb. 3 in Abschn. 2.2.1.) in den Abbildungen 34 bis 38 wiedergegeben. Die Zuordnung der Banden der Monomeren ist vor allem durch den Vergleich der IR-Spektren der Methylverbindung und der deuterierten Modellverbindung möglich (Abb. 34).

Die charakteristischen Banden der S-Vinylmonothioacetale sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

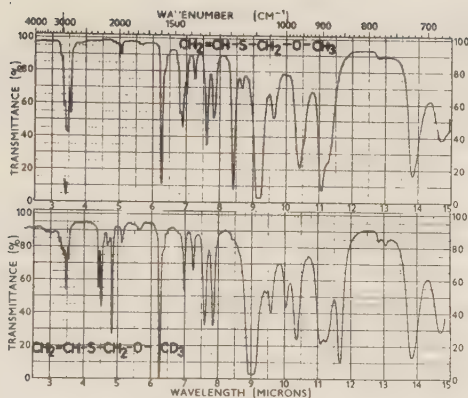


Abb. 34: IR-Spektren von Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal und Formaldehyd-S-vinyl-O-tri-deuteriomethylmonothioacetal

Tabelle 26: Charakteristische IR-Schwingungsfrequenzen von Formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) in cm^{-1}

R	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-$			$=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-$		$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-$		$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$	
	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	$\nu_{\text{C}-\text{S}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$
$-\text{CH}_3$	1590	960	880	1040	720	1310	1275	1085	1190
$-\text{CD}_3$ x)	1590	960	880	1040	720	1310	1275	1110	2070
$-\text{C}_2\text{H}_5$	1590	960	880	1040	720	1310	1275	1090	1170
$-\text{C}_3\text{H}_7$	1590	960	-	-	720	1310	1275	1090	1160
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1590	960	880	1040	720	1310	1275	1060	1180
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	1590	960	880	-	720	1310	1275	1070	1205
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	1590	960	885	1040	720	1310	1270	1055	-

x) $\nu_{\text{C}-\text{D}}$: 2260/2210
 $\nu_{\text{C}-\text{H}}$: 1460/1450

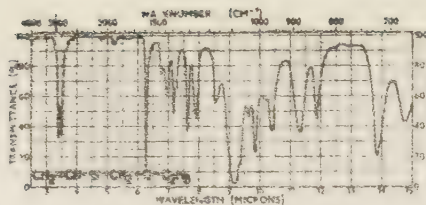


Abb. 35: IR-Spektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal

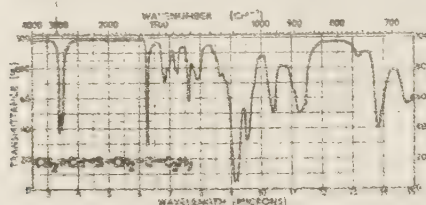


Abb. 36: IR-Spektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-n-propylmonothioacetal

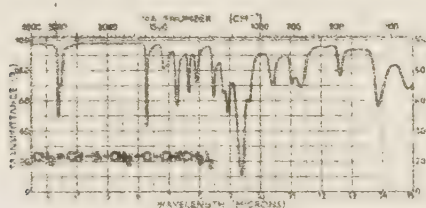


Abb. 37: IR-Spektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal

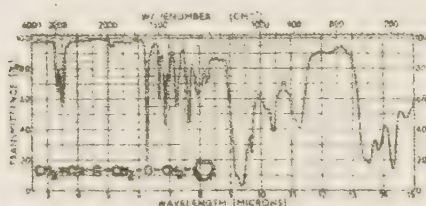


Abb. 38: IR-Spektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal

Die UV-Spektren der Monomeren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät (Modell 137 UV) in 95%igem Äthanol aufgenommen. Die Meßwerte sind in Tabelle 10 in Abschn. 3.1.2. zusammengefaßt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Analytical NMR-Spektrometer, Varian Assoc., unter Standardbedingungen (in CCl_4 , Tetramethylsilan als innerer Standard bei 60 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Methylengruppe ($\text{S-CH}_2\text{-O}$) und der Vinylgruppe der S-Vinylmonothioacetale sind in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27: Chemische Verschiebungen von Methylen ($\text{S-CH}_2\text{-O}$) und Vinylprotonen der Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale (in ppm) sowie polare Taft-Parameter (σ^*) der Substituenten R

	$ \begin{array}{c} \text{H}_\text{B} \quad \text{S-CH}_2\text{-O-R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_\text{A} \quad \text{H}_\text{C} \end{array} $				
R	τ_{CH_2}	τ_{H_A}	τ_{H_B}	τ_{H_C}	σ^*
-CH ₃	5.28	4.82	4.74	3.64	0
-CD ₃	5.28	4.82	4.74	3.64	-
-C ₂ H ₅	5.24	4.82	4.73	3.61	- 0.100
-C ₃ H ₇	5.24	4.82	4.74	3.62	- 0.120
-CH(CH ₃) ₂	5.23	4.82	4.72	3.59	- 0.190
-CH ₂ -C ₆ H ₅	5.28	4.81	4.68	3.62	+ 0.215
-CH=CH ₂ ^{x)}	5.08	4.75	4.72	3.62	+ 0.360 ^{xx)}
x) -O-CH=CH ₂		5.89	5.54	3.69	

xx) Der Parameter der Vinylgruppe wurde im Rahmen dieser Arbeit ermittelt (vergl. Abb. 10)

Die NMR-Spektren der Divinyl- und der Methylverbindung sowie das der deuterierten Modellverbindung sind in den Abb. 39 und 40 wiedergegeben.

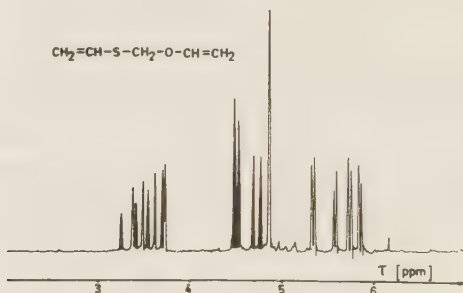


Abb. 39: NMR-Spektrum von Formaldehyd-S-vinyl-O-vinyl-monothioacetal (in CCl_4)

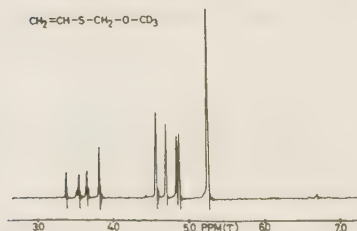
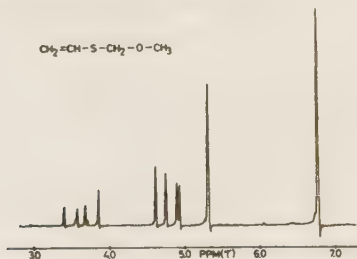


Abb. 40: NMR-Spektren von Formaldehyd-S-vinyl-O-methyl-monothioacetal und Formaldehyd-S-vinyl-O-tri-deuteriomethylmonothioacetal

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH-4-Spektrometer aufgenommen. Die Spektren und die entsprechenden Bruchstücktabellen der niedermolekularen Monothioacetale sind in Abschn. 4.1. wiedergegeben.

5.2. Polymerisation der Monomeren

5.2.1. Radikalisch initiierte Polymerisation

Die frisch destillierten Monomeren werden durch mehrmaliges Ausfrieren entgast und mit 0.35 Mol % AIBN bei 60°C in Substanz unter Stickstoff polymerisiert (vergl. Tabelle 3). Gegen Ende des jeweiligen Polymerisationsversuchs verdünnt man die Polymerlösungen mit Benzol und fällt das Polymere in Methanol aus. Bei der nachfolgenden Reinigung werden die Polymerproben in Benzol gelöst, aus Methanol umgefällt und 24 Stunden i.Vak. bei 60°C getrocknet.

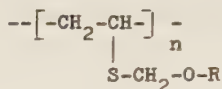
Als Beispiel für alle Polymerisationsversuche sei hier ein Ansatz beschrieben:

Ansatz: 1.586g ($1.52 \cdot 10^{-2}$ Mol) Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal
8.75mg ($5.33 \cdot 10^{-5}$ Mol) AIBN

Ausbeute: 0.148g (9.4% d.Th.) nach 92 Min. bei 60°C

Die Analysenwerte der dargestellten Polymerisate werden in Tabelle 28 wiedergegeben.

Tabelle 28: Analysen von radikalisch dargestellten Polyformaldehyd-S-vinylmonothioacetalen



R		ber.:			gef.:		
		%C	%H	%S	%C	%H	%S
-CH ₃	(C ₄ H ₈ OS) _x	46.11	7.68	30.80	46.14	7.57	30.67
-CD ₃	(C ₄ H ₅ D ₃ OS) _x	44.82	7.52	29.91	44.99	7.50	29.68
-C ₂ H ₅	(C ₅ H ₁₀ OS) _x	50.80	8.47	27.15	51.26	8.39	27.62
-C ₃ H ₇	(C ₆ H ₁₂ OS) _x	54.50	9.08	24.27	54.51	9.13	24.44
-CH(CH ₃) ₂	(C ₆ H ₁₂ OS) _x	54.50	9.08	24.27	54.63	9.01	24.32
-CH ₂ -C ₆ H ₅	(C ₁₀ H ₁₂ OS) _x	66.63	6.66	17.80	65.90	6.78	18.29
-CH=CH ₂	(C ₅ H ₈ OS) _x	51.69	6.94	27.60	51.57	6.80	27.63

5.2.2. Kationisch initiierte Polymerisation

Die über Molekularsieben getrockneten, frisch destillierten Monomeren werden 1:2 molar mit Toluol verdünnt und mit 5 Mol % der entsprechenden kationischen Initiatorsysteme unter Feuchtigkeitsausschluß bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert (vergl. Tabellen 6, 7 und 8). Die Reaktion wird durch Methanol/Pyridin abgebrochen, die Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen und die Polymeren aus Methanol gefällt. Die löslichen Anteile werden mit Benzol aufgenommen und aus Methanol umgefällt. Die Polymerproben werden 24 Stunden i. Vak. bei 60°C getrocknet.

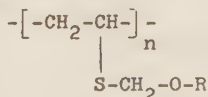
Als Beispiel für die kationisch initiierten Polymerisationsversuche sei ein Ansatz angegeben:

Ansatz: 2.013g ($1.93 \cdot 10^{-2}$ Mol) Formaldehyd-S-vinyl-
O-methylmonothioacetal
3.673g ($3.89 \cdot 10^{-2}$ Mol) Toluol
0.157g ($9.70 \cdot 10^{-4}$ Mol) BF_3 -Ätherat

Ausbeute: 0.751g (37.4% d.Th.) nach 43 Stunden bei 0°C

Die Analysenwerte der mit BF_3 -Ätherat dargestellten Polymerisate sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 29: Analysen von kationisch dargestellten Polyformaldehyd-S-vinylmonothioacetalen (BF_3 -Ätherat als Initiator)



$\text{R}=\text{CH}_3$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$) _x	ber.: 46.11%C	7.68%H	30.80%S
lösl.Anteil	gef.: 44.59%C	6.61%H	34.77%S x)
unlösl.Anteil	gef.: 41.73%C	6.20%H	34.51%S
$\text{R}=\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{OS}$) _x	ber.: 51.69%C	6.94%H	27.60%S
lösl.Anteil	gef.: 50.16%C	7.01%H	30.33%S
unlösl.Anteil	gef.: 47.97%C	6.90%H	26.58%S

x) Das Abweichen dieser Werte von den berechneten wird evtl. auf eine intermolekulare Übertragungsreaktion zurückgeführt, bei der das Polymerisat vernetzt und sauerstoffhaltige Kationen aus dem Polymerisat entfernt werden (vergl. Abschn. 2.2.3.).

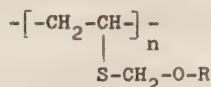
5.2.3. Viskositätsmessungen an Poly-S-vinylmonothioacetalen

Die Polymerproben werden vor den viskosimetrischen Messungen umgefällt, da sie beim Lagern vernetzen (vergl. Transacetalisierungsreaktion in Abschn. 2.2.1. und 4.2.1.) und dann bei $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ in Benzol in UBBELOHDE-Viskosimetern vermessen. Die Ermittlung der Viskositätszahlen $[\eta]$ erfolgt durch Extrapolation der η_{spez}/c -Werte zur Konzentration Null (Tabelle 30 und 31).

Tabelle 30: Viskositätsmessung von kationisch dargestelltem Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal (5 Mol % BF_3 -Ätherat als Initiator).

c	η_{spez}	η_{spez}/c	$[\eta]$
(g/100ml)		(100 ml/g)	(100 ml/g)
2.8815	0.139	0.048	0.03
1.9210	0.080	0.042	
1.4410	0.059	0.041	
1.1526	0.037	0.032	

Tabelle 31: Viskositätsmessungen von radikalisch dargestellten Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen (Polymerisation in Substanz mit AIBN bei 60 C)



R	AIBN (Mol%)	c (g/100ml)	η_{spez}	η_{spez}/c (100ml/g)	$[\eta]$ (100ml/g)
-CH ₃	0.35	3.8700	2.0657	0.534	0.37
		2.7647	1.3523	0.489	
		1.6128	0.7101	0.440	
		1.1384	0.4763	0.418	
-C ₂ H ₅	0.01	3.1350	0.9328	0.298	0.24
		2.7440	0.7984	0.291	
		2.4390	0.6952	0.285	
		2.1950	0.6168	0.281	
		1.8292	0.5024	0.275	
		1.2912	0.3360	0.260	
-C ₂ H ₅	0.35	2.0141	0.5996	0.298	0.26
		1.6783	0.5010	0.299	
		1.4386	0.4110	0.286	
		1.2588	0.3670	0.292	
		1.1189	0.3110	0.278	
-C ₂ H ₅	1.00	2.6120	0.7020	0.269	0.22
		2.1760	0.5690	0.261	
		1.8650	0.4760	0.255	
		1.6320	0.4110	0.252	
		1.4510	0.3590	0.247	
-CH(CH ₃) ₂	0.35	1.7610	0.298	0.169	0.13
		1.1720	0.178	0.152	
		0.882	0.130	0.147	
		0.705	0.108	0.153	
-CH ₂ -C ₆ H ₅	0.35	1.3285	0.0872	0.0657	0.06
		0.8857	0.0581	0.0656	
		0.6643	0.0431	0.0649	

5.3. Kinetische Messungen

5.3.1. Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal mit Styrol

Die beiden Vinylverbindungen werden frisch destilliert und mit 0.5 Mol % AIBN bei 60°C in Substanz bis zu 10%igen Umsätzen copolymerisiert. Die Polymerproben werden zweimal aus Methanol umgefällt und 2 Tage 1.Vak. bei 60°C getrocknet. Die Einbauverhältnisse der Monomeren (m_2/m_1), die durch analytische Schwefelbestimmungen ermittelt wurden, sind in Tabelle 32 wiedergegeben.

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 wurden z.B. nach der Schnittmethode von MAYO und LEWIS¹⁹⁾ ermittelt (Abb. 41).

Tabelle 32: Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal (M_1) mit Styrol (M_2)

Ansatz	M_1/M_2	Umsatz (%)	Zeit (Min)	%S x)	m_2/m_1
1	0.119	9.81	112	0.40	76.85
2	0.124	8.87	106	0.49	61.13
3	0.517	7.30	150	2.41	11.64
4	0.956	7.35	145	4.21	6.18
5	1.627	5.34	155	6.63	3.51
6	3.886	9.93	293	12.49	1.33

x) Mittelwert aus zwei Analysen

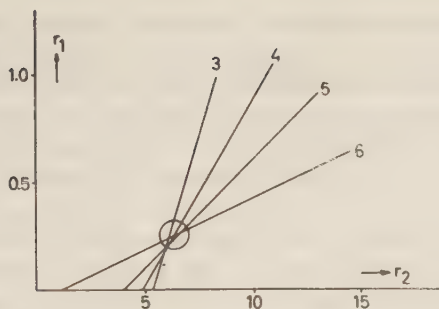


Abb. 41 Graphische Ermittlung der Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 von Formaldehyd-S-vinyl-O-äthylmonothioacetal/Styrol nach der Schnittmethode von MAYO und LEWIS

5.3.2. Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p)

Zur Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) werden die S-Vinylmonothioacetale unter Standardbedingungen polymerisiert:

a) Substanzpolymerisation:

Sauerstoffreies Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre

0.35 Mol % AIBN

Polymerisationstemperatur: 50°C bzw. $60^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$

Umsätze: 5-10%

b) Lösungspolymerisation:

Die Monomeren werden 1:5 molar mit Toluol verdünnt

Sauerstoffreies Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre

0.50 Mol % AIBN

Polymerisationstemperatur: $60^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$

Umsätze: 5-10%

Die Zeit-Umsatz-Kurven, aus denen sich die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten errechnen lassen, werden durch die Polymerisation der Monomeren im Dilatometer erhalten. Dies ermöglicht eine zeitliche Verfolgung der Reaktion durch Messung der Volumen-Kontraktion. Dazu wurden modifizierte Dilatometer nach SCHULZ, HENRICI und OLIVE ³¹⁾ mit 1 bis 5ml Inhalt und eingeschliffenen, graduierten Meßkapillaren von 0.05 bis 0.1 ml verwendet. Da die Polymerisation unter striktem Sauerstoffausschluß durchgeführt werden muß, wurden die Monomeren kurz vor der Reaktion entgast und unter Stickstoffatmosphäre in die Dilatometer eingefüllt.

Erfahrungsgemäß ist bei Vinylpolymerisationen der Umsatz direkt proportional der Kontraktion ³⁹⁾. Das Verhältnis von Kontraktion und Umsatz wurde aus der Endkontraktion und dem Endumsatz bestimmt, wie den folgenden Tabellen, die die Meßergebnisse der Substanzpolymerisation der Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) bei 60°C mit 0.35 Mol % AIBN wiedergeben, zu entnehmen ist. Die Werte entsprechen den in Abb. 13 zusammengefaßten Zeit-Umsatz-Kurven. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wurde für alle Monomeren überprüft.

Tabelle 33: $\text{R}=\text{CH}_3$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
11	0.25	0.11
29	0.65	0.29
45	1.03	0.46
58	1.33	0.59
75	1.75	0.77
92	2.06	0.91

Dil.Vol.: 1.22 ml

Ausbeute: 0.115g

v_p : $16.5 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 34: $\text{R}=\text{CH}_3$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
27	0.56	0.25
35	0.70	0.31
50	1.08	0.49
87	1.86	0.85
95	2.02	0.92
102	2.15	0.99

Dil.Vol.: 1.29 ml

Ausbeute: 0.133g

v_p : $16.2 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 35: $R=CD_3$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
12	0.31	0.14
21	0.54	0.25
32	0.81	0.38
47	1.21	0.56
57	1.45	0.68
82	2.06	0.94
89	2.24	1.02

Dil.Vol.: 1.287 ml

Ausbeute: 0.141g

vp: $19.2 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 36: $R=C_2H_5$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
17	0.28	0.12
21	0.34	0.15
36	0.63	0.27
44	0.78	0.33
59	1.06	0.43
76	1.37	0.58
91	1.66	0.70
96	1.75	0.73

Dil.Vol.: 1.197 ml

Ausbeute: 0.103g

vp: $12.6 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 37: $R=n-C_3H_7$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
22	0.33	0.16
27	0.42	0.20
40	0.66	0.30
52	0.86	0.40
69	1.12	0.48
80	1.31	0.61
90	1.47	0.68
103	1.69	0.79
117	1.91	0.89
131	2.16	1.00

Dil.Vol.: 1.219 ml

Ausbeute: 0.155g

vp: $12.7 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 38: $R=n-C_3H_7$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
18	0.26	0.12
28	0.44	0.20
38	0.63	0.29
54	0.92	0.43
70	1.20	0.56
84	1.43	0.66
93	1.58	0.73
114	1.92	0.89
121	2.05	0.93

Dil.Vol.: 1.219 ml

Ausbeute: 0.150g

vp: $12.8 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 39: $R=1-C_3H_7$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
16	0.23	0.09
27	0.37	0.13
39	0.51	0.20
51	0.67	0.25
69	0.91	0.35
76	1.01	0.39
98	1.28	0.49
124	1.62	0.62
166	2.13	0.81
282	3.72	1.41

Dil.Vol.: 1.287 ml

Ausbeute: 0.239g

vp: $8.4 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 40: $R=1-C_3H_7$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
18	0.25	0.09
30	0.41	0.15
42	0.57	0.21
51	0.67	0.25
62	0.82	0.31
83	1.08	0.41
92	1.20	0.46
127	1.64	0.63
153	1.95	0.75
168	2.13	0.82

Dil.Vol.: 1.219 ml

Ausbeute: 0.132g

vp: $8.2 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 41: $R=CH_2-C_6H_5$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
35	0.11	0.06
45	0.15	0.08
55	0.16	0.09
78	0.23	0.13
90	0.27	0.15
105	0.32	0.18
118	0.35	0.19
153	0.44	0.24
191	0.57	0.32
236	0.69	0.38
482	1.40	0.73

Dil.Vol.: 1.219 ml

Ausbeute: 0.161g

vp: $2.6 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

Tabelle 42: $R=CH=CH_2$

Zeit (Min)	Kontr. (%)	Umsatz (Mol/l)
13	0.62	0.26
19.5	0.93	0.39
26	1.24	0.52
30.5	1.47	0.62
39	1.86	0.78
45.5	2.17	0.91
48	2.29	0.96

Dil.Vol.: 1.287 ml

Ausbeute: 0.143g

vp: $33.3 \cdot 10^{-5}$
(Mol/l sec)

5.4. Massenspektrometrische Untersuchungen von Poly-formaldehyd-S-vinylmonothioacetalen

Die Untersuchungen wurden in einem Atlas CH-4-Gerät durchgeführt. Die Pyrolyse erfolgte in der Ionenquelle, wobei die Proben im Graphittiegel oder als dünner Polymerfilm auf Platindraht eingeführt wurden.

Die Massenspektren und die entsprechenden Bruchstücktabellen der polymeren Methyl- und Äthylverbindungen sind in Abschn. 4.2. wiedergegeben und wurden dort ausführlich diskutiert. Hier werden die Spektren der Benzyl- und der Isopropylverbindung (Abb. 42, 43) mit den entsprechenden Bruchstücktabellen (Tabellen 43, 44) nachgetragen.

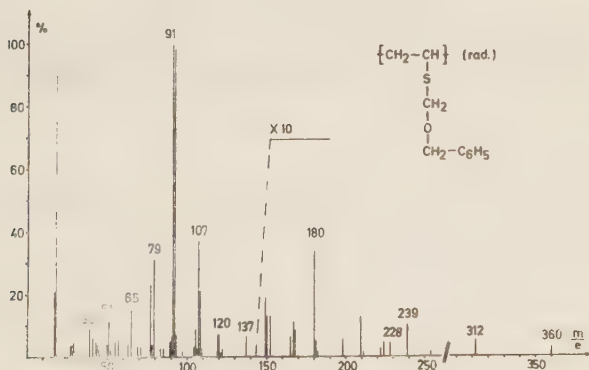


Abb. 42: Massenspektrum von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-benzylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. $100^\circ C$

Tabelle 43: Bruchstücktabelle von Poly-formaldehyd-S-vinyl-0-benzylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C (M=Monomereinheit)

a)	Bruchstücke [⊕]	m/e	%
	2 M + 59 ^{x)}	419	0.1
	2 M	360	0.3
	M + 59	239	1.0
	M	180	3.6
	(C ₆ H ₅ -CH ₂ -O) ₂ CH ₂	228	0.5
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2$ O	120	7.0
	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O	107	37.0
	C ₇ H ₈	92	98.0
	C ₆ H ₅ -CH ₂	91	100.0

x) 59 entspricht evtl. der Endgruppe -CH₂-CH=S

	C _n H _{2n-1} [⊕]			C _n H _{2n+1} [⊕]		
b)	n	m/e	%	m/e	%	
	7	97	2.0	99	-	
	6	83	2.5	85	2.5	
	5	69	3.5	71	3.0	
	4	55	5.0	57	5.5	
	3	41	6.5	43	6.0	

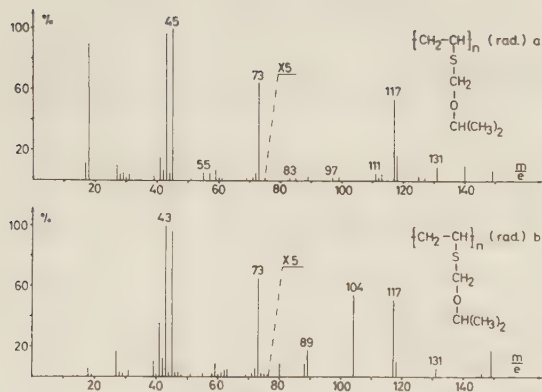


Abb. 43: Massenspektren von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C und ca. 200°C

Tabelle 44: Bruchstücktabelle von Poly-formaldehyd-S-vinyl-O-isopropylmonothioacetal bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C und ca. 200°C
(M=Monomereinheit)

a) Bruchstücke [⊕]	m/e	% ca. 100°C	% ca. 200°C
3 M + 59 x)	455	0.06	-
2 M + 59	323	0.11	-
M + 59	191	0.32	-
(CH ₃) ₂ CH-O-CH-O-CH(CH ₃) ₂	131	2.0	1.0
(CH ₃) ₂ CH-O-CH ₂ -O-CH-CH ₃	117	11.0	10.0
S=CH-O-CH(CH ₃) ₂	104	-	11.0
S=CH-O-CH-CH ₃	89	-	4.0
(CH ₃) ₂ CH-O-CH ₂ , CH ₂ =CH-S-CH ₂	73	65.0	66.0
S=CH	45	100.0	98.0
C ₃ H ₇	43	97.0	100.0

x) 59 entspricht evtl. der Endgruppe -CH₂-CH=S

b) bei ca. 100°C	C _n H _{2n-1} [⊕]		C _n H _{2n+1} [⊕]	
n	m/e	%	m/e	%
9	125	0.3	127	0.5
8	111	0.6	113	0.8
7	97	0.2	99	0.2
6	83	0.2	85	0.2
5	69	1.5	71	1.5
4	55	4.0	57	4.0
3	41	97.0	43	15.0

6. Zusammenfassung

Formaldehyd-S-vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) wurden durch Wasserabspaltung aus Formaldehyd-S- β -hydroxy-äthylmonothioacetalen bzw. durch Dehydrohalogenierung aus Formaldehyd-S- β -chloräthylmonothioacetalen dargestellt.

- a) Die Vinylverbindungen lassen sich radikalisch und kationisch polymerisieren und je nach Initiator- und Typ unterscheiden sich die Strukturen der Polymerisate.

Hinweise darauf ergeben sich beim Vergleich der IR-Spektren der radikalisch bzw. kationisch dargestellten Polymeren. Die Intensitäten der Schwingungsabsorptionen bei 1310 cm^{-1} und 1275 cm^{-1} , die der Methylengruppe ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}$) der Monothioacetalstruktur zugeordnet werden, nehmen im kationischen Polymerisat stark ab, was evtl. auf Hydridübertragungsreaktionen zurückzuführen ist. Hierbei wird Schwefel in die Hauptkette der Polymerisate eingebaut.

Für die Divinylverbindung war auf Grund der beiden Vinylgruppen eine intra-intermolekulare Polymerisation möglich. Bei der radikalischen Reaktion findet Cyclopolymerisation wenn überhaupt, dann nur in untergeordnetem Maße statt, da die O-Vinylgruppe in den Polymerisaten unverändert erhalten bleibt. Demgegenüber ist die Cyclopolymerisation bei der kationischen Reaktion besonders begünstigt.

Versuche zur Copolymerisation der S-Vinylmonothioacetale mit Styrol haben gezeigt, daß sich diese Monomerkategorie zwanglos in das Reaktionsverhalten von S-Vinylverbindungen einreihen läßt.

- b) Die S-Vinylmonothioacetale wurden IR-, UV- und NMR-spektroskopisch untersucht. Während die IR-Absorptionsbanden der Methylengruppe ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}$) und der Vinylgruppe vom Substituenten (R) nicht erfaßbar beeinflusst werden, zeigen die UV- und NMR-Werte der S-Vinylgruppe systematische Substituenteneinflüsse, die mit den polaren Taft-Parametern korreliert werden können.

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) und die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) der Homopolymerisation lassen ebenfalls eine deutliche Substituentenabhängigkeit für die Substanzpolymerisation und darüber hinaus auch für die Lösungspolymerisation erkennen.

Die kinetisch ermittelten Reaktionsdaten der Polymerisation sind mit spektroskopisch ermittelten Strukturdaten der Monomeren vergleichbar, was durch den linearen Zusammenhang zwischen λ_{max} (UV) und $\log k_p$ einerseits und α (NMR) und $\log k_p$ andererseits veranschaulicht werden kann. Diese Korrelierbarkeit deutet auf weitgehend induktive Beeinflussungen des Polymerisationsverhaltens durch die Substituenten (R) hin.

- c) Zur Strukturuntersuchung der dargestellten Polymerisate wurden ihre Abbaureaktionen im Massenspektrometer verfolgt. Die spezifischen Zerfallsreaktionen der Monothioacetale wurden an den Monomeren sowie an gesättigten und deuterierten Modellen ermittelt.

Für die radikalisch dargestellten Polymerisate sind durch Temperaturänderungen verschiedene Abbaureaktionen erfaßbar. Bei Pyrolysetemperaturen von ca. 100°C findet eine Transacetalisierung unter Bildung von niedermolekularen Acetalen statt. Ihr schließt sich bei ca. 200°C die Bil-

dung von Thionameisensäureestern an. Die gleichzeitig entstehenden Paraffinkettenstücke im Polymerisat lassen sich bei der nachfolgenden Pyrolyse oberhalb 300°C nachweisen.

Diese Abbaureaktionen konnten durch Untersuchungen von deuterierten Polymerisaten bestätigt werden.

Die komplexe Struktur der kationisch dargestellten Polymerisate erschwert eine übersichtliche Diskussion der Abbaureaktionen. Neben den normalen Polyvinylkettenstücken mit Schwefel in der Seitenkette konnten die durch Übertragungsreaktionen entstandenen Kettenstücke mit Schwefel in der Hauptkette nachgewiesen werden.

7. Literaturverzeichnis

- 1) T.C.Whitner, E.E.Reid, J. Am. Chem. Soc. 43, 638 (1921)
- 2) F.W.Wenzel, E.E.Reid, J. Am. Chem. Soc. 59, 1090 (1937)
- 3) H.Böhm, Chem. Ber. 69, 1610 (1936)
- 4) H.Böhm, Chem. Ber. 89, 1470 (1956)
- 5) H.Böhm, J.Roehr, Liebigs Ann. Chem. 648, 21 (1961)
- 6) J.C.H.Hwa, J. Am. Chem. Soc. 81, 3604 (1959)
- 7) M.Imoto, M.Kinoshita, M.Nishigaki, Makrom. Chem. 86, 217 (1965)
T.Otsu, T.Ito, M.Imoto, J. Polym. Sci. A-1, 4, 733 (1966)
T.Ito, T.Otsu, M.Imoto, Polymer Letters 4, 81 (1966)
- 8) A.G.Heisler, Diplomarbeit, Marburg, 1966
- 9) C.Holzamer, Diplomarbeit, Marburg, 1966
- 10) K.Gollmer, Doktorarbeit, Marburg, 1967
- 11) U.Beyer, F.H.Müller, H.Ringsdorf, Makrom. Chem. 101, 74 (1967)
- 12) U.Beyer, Doktorarbeit, Marburg, 1967
- 13) K.Biemann, F.Gapp, J.Seibl, J. Am. Chem. Soc. 81, 2274 (1959)
F.W.Mc Lafferty, Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, New York, 1963
- 14) H.Diefenbach, Doktorarbeit, Marburg, 1967
- 15) H.R.Schüddemage, D.O.Hummel, Kolloid-Z. und Z.f.Polymere 210, 103 (1966)
D.O.Hummel, H.R.Schüddemage, U.Pohl, Kolloid-Z. und Z.f.Polymere 210, 106 (1966)
H.R.Schüddemage, D.O.Hummel, Kolloid-Z. und Z.f.Polymere 220, 133 (1967)
- 16) P.Brown, J. Am. Chem. Soc. 87, 4559 (1965)
W.H.Mc Fadden, J.Wasserman, Anal. Chem. 36, 1031 (1964)
R.A.Friedel, A.G.Sharkey, Anal. Chem. 28, 940 (1956)
- 17) L.Horner, E.Jürgens, Liebigs Ann. Chem. 602, 135 (1957)
- 18) M.Fineman, S.D.Ross, J. Polym. Sci. 5, 259 (1950)
- 19) F.R.Mayo, F.M.Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1595 (1944)
- 20) J.Brandrup, E.H.Immergut, Polymer Handbook, Interscience Publishers, John Wiley, New York, 1966

- 21) K.Gollmer, H.Ringsdorf, Kolloid-Z. und Z.f.Polymere 216/217, 325 (1967)
- 22) H.Meerwein, V.Hederich, H.Morschel, K.Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960)
- 23) R.A.Nyquist, Infrared Spectra of Plastics and Resins, Dow Chemical Company, 1960
- 24) K.Nakanashi, Infrared Absorption Spektroskopie, Holden-Day., San Francisco, 1962, S. 47
- 25) A.Crawshaw, G.B.Butler, J. Am. Chem. Soc. 80, 5464 (1958)
J.F.Jones, J. Polymer Sci. 33, 15 (1958)
J.Mercier, G.Smets, J. Polymer Sci. 57, 763 (1962)
H.Ringsdorf, C.G.Overberger, Makrom. Chem. 44/46, 418 (1961)
S.G.Matsoyan, J. Polymer Sci. 45, 563 (1960)
52, 189 (1961)
- 26) L.J.Bellamy, The IR-Spectra of Complex Organic Molecules, J.Wiley, New York, 1958
- 27) E.A.Fehnel, M.Carmack, J. Am. Chem. Soc. 71, 84 (1944)
- 28) R.W.Taft jr., in: M.S.Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, J.Wiley Inc., New York, 1956, 556
H.H.Jaffé, Chem. Review 53, 191 (1953)
R.W.Taft jr., J. Chem. Physics 26, 93 (1957)
R.W.Taft jr., I.C.Lewis, J. Am. Chem. Soc. 80, 2436 (1958),
81, 5343 (1959)
- 29) W.Brügel, T.Ankel, F.Krückeberg, Z. Elektrochem. 64, 1121 (1960)
- 30) S.Castellano, J.S.Wangh, J. Chem. Physics 37, 1951 (1967)
- 31) G.V.Schulz, G.Henrici, S.Olivé, Z. Elektrochem. 60, 303 (1956)
- 32) M.Bodenstein, S.C.Lind, Z. physik. Chem. 57, 168 (1907)
M. Polanyi, Z. Elektrochem. 26, 50 (1920)
- 33) C.G.Overberger, E.Sarlo, J. Polym. Sci. A2, 1017 (1964)
- 34) C.C.Price, S.Oae, Sulfur Bonding, The Ronald Press Company, New York, 1962, S. 10
- 35) K.Biemann, Mass. Spectrometry.Organic Chemical Applications, Mc Graw-Hill, New York, 1962, S. 88
- 36) J.K.McLeod, J. Am. Chem. Soc. 88, 1840 (1966)
- 37) H.Böhme, Chem. Ber. 74, 248 (1941), Angew.Chem. 60A, 246 (1948)
- 38) G.Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, Verlag Chemie, 1966
- 39) L.Küchler, Polymerisationskinetik, Springer Verlag, Berlin, 1951, S. 34

8. Lebenslauf

Am 11. Juli 1940 wurde ich als Sohn des Dipl.Chem.Dr.Ulrich Kroker und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Taatz, in Dietlas/Rhön geboren.

Von 1946 bis 1955 besuchte ich verschiedene Volksschulen in Dietlas, Erfurt und Berlin und nach der Flucht im Frühjahr 1956 die Albert-Schweitzer-Schule in Kassel, wo ich 1959 das Reifezeugnis erwarb.

Im Sommersemester 1959 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule in Graz (Österreich) und legte dort im Oktober 1962 die erste Staatsprüfung ab. Nach Abschluß der Diplom-Arbeit über "Untersuchungen zur Herstellung von Sulfitzellstoffen mit organischen Bisulfitverbindungen in Aceton-Wassergemischen" im Institut für Organische Chemie und Organisch Chemische Technologie der TH Graz arbeitete ich von Herbst 1964 bis Herbst 1965 im Forschungs- und Entwicklungs-Zentrum der Firma Pittsburgh Plate Glass in Pittsburgh (PA, USA). Im März 1966 legte ich an der Technischen Hochschule in Graz die zweite Staatsprüfung ab und begann im Mai 1966 im Institut für Polymere der Universität Marburg die vorliegende Doktor-Arbeit.

